Indeno-indene aus Komplexen von Übergangsmetallen mit 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Kurt Munk
aus Stuttgart-Bad Cannstatt

1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543901_0039

Indeno-indene aus Komplexen von Übergangsmetallen mit 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Kurt Munk
aus Stuttgart-Bad Cannstatt

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1969

Dekan: Professor Dr. A. Seilacher

1. Berichterstatter: Professor Dr. E. Müller

2. Berichterstatter: Professor Dr. E. Bayer

Meiner Mutter in Dankbarkeit

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Eugen Müller,
Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen,
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich für die vielseitige Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

INHALT

Seite

A. THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung und Problemstellung 1

II. Darstellung von Metall-Komplexen des 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzols 3

1. Mit Metallsalzen in Benzol 3

a) Mit $PdCl_2$ 3

b) Mit $PtCl_4$ 4

c) Mit anderen Übergangs-Metallsalzen . . . 4

2. Mit Übergangs-Metallsalzen in aliphatischen Alkoholen 4

3. Mit Carbonylverbindungen 5

4. Durch Austauschreaktionen 5

5. Versuche intermediär entstehende Cyclobutadiene mit Übergangsmetallverbindungen abzufangen 6

6. Reinigung der Komplexe 6

III. Physikalische Eigenschaften der isolierten Komplexe 7

1. Allgemeine Eigenschaften 7

2. Bestimmung der Molekulargewichte 8

a) Kryoskopisch 8

b) Osmometrisch 9

c) Massenspektrometrisch 9

d) Berechnung der Molekulargewichte 9

3. Spektren der isolierten Komplexe 1o

a) UV-Spektren 1o

b) IR-Spektren 11

c) NMR-Spektren 13

d) ESR-Spektrum 15

e) Debye-Scherrer-Diagramme 16

f) Massenspektrometrische Untersuchungen . 17

Seite

4. Systematik der Übergangsmetalle und ihre Betrachtung als Komplexbildner 17
5. Über die Bindungsverhältnisse in Acetylen-Metall-Komplexen 2o

IV. Chemische Reaktionen 21
1. Reaktion mit elementarem Silber 21
2. Pyrolyse 21
3. UV-Bestrahlung 21
4. Reaktion mit Triphenylphosphin in Benzol . 22
5. Zersetzung mit Pyridin 22
6. Reaktion mit Dimethylformamid 23

V. Diskussion der Komplexstrukturen und des Mechanismus der Zersetzungsreaktion auf Grund der physikalischen und chemischen Befunde . . 23
1. Diskussion der physikalischen Befunde . . 23
2. Diskussion der chemischen Befunde 25

VI. Isolierung der Reaktion und Folgeprodukte aus den Komplexen und Ausbeutetabelle 27
1. Aus der chemischen Zersetzung 27
2. Ausbeutetabelle 28

VII. Strukturaufklärung der durch Zersetzung des Komplexes entstehenden monomeren Stoffe . . . 29
1. Strukturaufklärung 29
a) Spektren 29
b) Hydrierung 32
c) Diskussion der physikalischen und chemischen Eigenschaften 32
d) Synthese 33

2. Strukturaufklärung der halogenhaltigen Stoffe 35
a) Halogenierung 35
b) Spektren der Verbindungen 36

Seite

VIII. Strukturaufklärung des neu entstandenen dimeren Stoffes 37
1. Physikalische Messungen 38
a) Massenspektrum 38
b) IR-Spektrum 38
c) UV-Spektrum 39
d) NMR-Spektrum 4o
e) ESR-Spektrum 4o
f) Dipolmessung 42
2. Zur Frage der Struktur des "Rhodens" als Perylenderivat 42
a) Darstellung von Modellsubstanzen . . . 43
b) Chemische Reaktionen 46
α) Oxidation mit CrO_3 46
ß) Zinkstaubdestillation 46
γ) Abbau mit rauchender Salpetersäure . 47
δ) Versuch der Bildung eines Maleinsäure-Adduktes 47
ε) Versuch der Protonisierung und Epoxidierung 48
3. "Rhoden", ein Indeno-inden-derivat 48
a) Dimerisierung 48
b) Hydrierung 5o
c) Bromierung 53
4. Diskussion der physikalischen und chemischen Eigenschaften des "Rhodens" mit der ermittelten Struktur als Bis-indeno-inden 54

IX. Mechanismus der Indeno-inden-Bildung 55

X. Zusammenfassung 56

B. E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

I. Allgemeines 59
II. Darstellung und Reinigung der Komplexe . . . 59
1. Palladium-Komplex (1) bzw. (1a) 59
2. Platin(IV)-Komplex 6o

Seite

3. Palladium-Komplexe (2), (3), (4) und (5) . 60
4. Goldkomplexe 61
5. Quecksilber-Komplex 62
6. Nickelcarbonyl-Komplex 62
7. Versuch einer Reaktion von I mit SO_2Cl_2 . 62
8. Reinigung der Komplexe 63

III. Zersetzung der isolierten Komplexe 63
1. Chlorabspaltung aus (1) und (2) 63
2. UV-Bestrahlung des Komplexes (1) 64
3. Zersetzung von (1) bzw. (1a) mit TPP . . . 64
4. Zersetzung in Pyridin 64
5. Reaktion von (1) bzw. (1a) mit DMF 64

IV. Isolierung der Zersetzungsprodukte 64
1. Isolierung von II, III, IV und V 64

V. Chemische Reaktionen von II 65
1. Hydrierung 65
2. Synthese von II 66
a) 1o-Oxo-5-hydroxy-5-phenyl-4b,5,9b,1o-tetrahydro-indeno[2,1-a]inden(IX) . . . 66
b) 5,1o-Dihydroxy-5-phenyl-4b,5,9b,1o-tetrahydro-indeno[2,1-a]inden (X) . . . 66
c) Darstellung von II 66

3. Halogenierung von II zu III, IIIa und IV . 67
a) Mit $SOCl_2$ 67
b) Mit $AuCl_3$ 67
c) Mit Chlorgas 67
d) Bromierung von II zu IIIa und IVa . . . 67

4. Phenylierung von III mit Phenyllithium . . 68
5. Dimerisierung von II und III zu V 68
a) Mit Na/K-Legierung 68
b) Mit Kalium-tert.-butylat 68

VI. Chemische Reaktionen 69
1. Phenylierung 69
2. Hydrierung 69

Seite

VII. Darstellung und Zersetzung des
$(DMF)_2 \cdot PdCl_2$-Komplexes 7o

Darstellung des $(DMF)_2 \cdot PdCl_2$-Komplexes 7o

Zersetzung des $(DMF)_2 \cdot PdCl_2$-Komplexes in DMF . 7o

L I T E R A T U R A N G A B E N

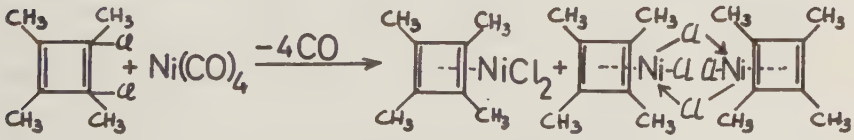
A. THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung und Problemstellung

Übergangsmetalle sind in der Lage, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Carbonylverbindungen, aromatische Azoverbindungen, Benzylaminderivate, Isocyanide, Acetamide, Phosphine und Spiroverbindungen in nicht klassischer Weise zu binden.

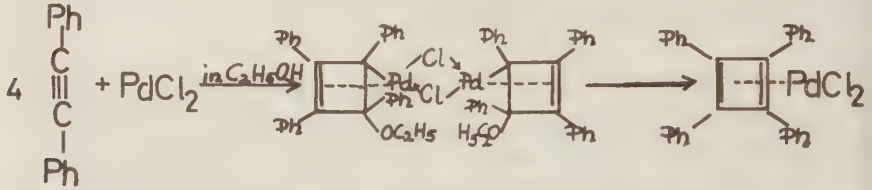
Diese Sonderstellung der Übergangsmetalle beruht auf den besonderen Eigenschaften der noch freien d-Bahnfunktionen und ihrer starken polarisierenden Wirkung.

In dieser Arbeit werden Komplexe mit Diacetylenen behandelt, die infolge der Überlappung der freien antibindenden Orbitale der Acetylene mit den d-orbitalen der Metalle π-gebunden sind und durch die Nachbarstellung der Acetylengruppierungen interessante Effekte (Cyclobutadienstruktur?) erwarten lassen.
Die Cyclobutadien-Komplex-Chemie hat ihren Ursprung in der Synthese des ersten, isolierbaren und stabilen Cyclobutadien-Metall-Komplexes von R. CRIEGEE und G. SCHRÖDER [1] (1959). Unter bestimmten Voraussetzungen erhält man solche, die nicht nur von theoretischem, sondern auch von praktischem Interesse sind:



Verbindungen eines Ubergangsmetalls stabilisieren den Cyclobutadien-Ring durch Komplexbildung, wie es 1956 von H.C. LONGUET-HIGGINS und L.E. ORGEL [2] auf Grund von Molekular-Orbital-Berechnungen vorausgesagt und drei Jahre später durch die obige Synthese des Tetramethyl-cyclobutadien-$NiCl_2$ sowie des Tetraphenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl [1] und des Tetraphenyl-cyclobutadien-$PdCl_2$ [3)4)] bekräftigt wurde.

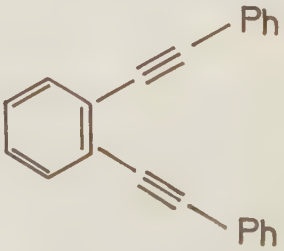
L. MALATESTA [3] und Mitarbeiter erhielten durch Reaktion von Tolan mit einer Lösung von $PdCl_2$ in Äthanol einen Komplex, dessen nachfolgende Umsetzung mit HCl ebenfalls zu einem Cyclobutadien-Metallkomplex führt [+]:



Bei weiteren zahlreichen Komplexbildungsreaktionen konnten die Strukturen der Komplexe nicht aufgeklärt werden. Trotzdem wird vielfach angenommen [5)6)7)], daß Komplexe mit Cyclobutadien-Strukturen vorliegen oder sie über Cyclobutadien-Zwischenprodukte entstanden sind.

Die Cyclobutadien-Metall-Komplexe sind keine richtigen Cyclobutadiene im Sinne der MO-Theorie, jedoch Systeme, die aus der Überlappung günstig orientierter Metall-d-orbitale mit antibindenden π -Orbitalen des Vierrings entstehen. Bei den Vierring-Komplexen und Cyclobutadien bestehen die gleichen Beziehungen wie zwischen den häufiger auftretenden Fünfring-ocenen (Ferrocen, Nickelocen) und dem Cyclobutadienyl-Radikal. Neue Arbeiten von R. PETTIT [8)] und Mitarbeitern haben gezeigt, daß Cyclobutadien-eisentricarbonyl einer Reihe von aromatischen Substitutionsreaktionen zugänglich ist, ähnlich denen beim Ferrocen.

Sind in einem Molekül die Acetylengruppierungen in Nachbarstellung wie im 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol (I)[9)10)] vorhanden,



I

[+] A.T. BLOMQUIST und P.M. MAITLIS [4)] bekräftigen MALATESTA's Ergebnisse

so sollte man interessante komplexchemische Reaktionen erwarten.
In der vorliegenden Arbeit soll daher das Komplex-chemische Verhalten von 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol mit Übergangsmetallen untersucht werden.
Die Zersetzung solcher 1,2-Bisacetylen-Komplexe läßt neue und überraschende Ergebnisse erwarten.

II. Darstellung von Metall-Komplexen des 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzols

Zur Darstellung der Übergangsmetall-Komplexe können verschiedene Verfahren dienen, von denen die folgenden untersucht wurden.

1. Mit Metallsalzen in Benzol

a) Mit $PdCl_2$

Setzt man bei Raumtemperatur 2 Mol 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol mit 1,1 Mol Palladium(II)-chlorid in Benzol unter Stickstoff um, so erhält man nach dem Abdunsten des Lösungsmittels in guter Ausbeute einen mikrokristallinen, tiefroten, diamagnetischen Metallkomplex (1) [+)] vom Schmelzpunkt 305°C (Zers.).
Um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel Benzol nicht an der Reaktion teilnimmt, wird die Komplexbildung mit $PdCl_2$ in Perdeuterobenzol durchgeführt. Der gebildete Komplex ist identisch mit dem Komplex in Benzol und enthält kein Deuterium. Benzol ist folglich nicht an der Komplexbildung beteiligt.

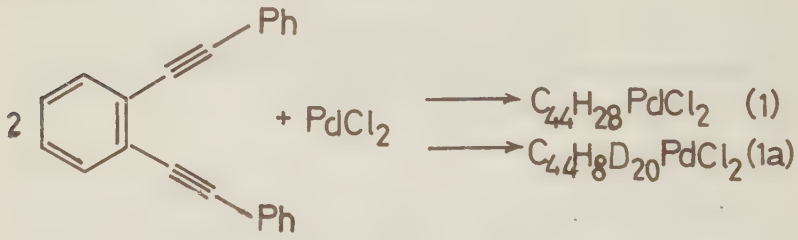
Läßt man hingegen 1,2-Bis-(pentadeutero-phenyläthinyl)-benzol (Ia) mit Palladium(II)-chlorid reagieren, so erhält man einen deuteriumhaltigen Komplex (1a), dessen Deuteriumanalyse noch den vollen Deuterium-Gehalt der Ausgangsverbindung zeigt.

Auf Grund von Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmungen in Dioxan und Benzol (siehe S.8) ergibt sich für

---

+) Die Komplexe werden mit arabischen, die übrigen Verbindungen mit römischen Ziffern bezeichnet

den Komplex (1) die Summenformel $C_{44}H_{28}\cdot PdCl_2$. So besteht (1) bzw. (1a) aus zwei Molekülen des Diacetylens I bzw. Ia und einem Molekül Palladium(II)-chlorid:



b) Mit $PtCl_4$

Platin(IV)-chlorid ist ebenfalls in Benzol zur Komplexbildung mit 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol befähigt. Acetylen-Komplexe von Platin(IV)-chlorid sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Versuche, diesen Acetylen-Platinchlorid-Komplex in Substanz zu isolieren, gelingen nicht; es werden nur seine Zersetzungsprodukte erhalten.

c) Mit anderen Übergangs-Metallsalzen

Chlorgoldsäure, Gold(I)-chlorid [11] oder Gold(III)-chlorid [11] liefern mit 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol in Benzol instabile Komplexe, aus denen sich nach einiger Zeit metallisches Gold als Spiegel an der Gefäßwandung abscheidet.
Quecksilber(II)-chlorid reagiert mit 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol bei Raumtemperatur nur sehr langsam zu einem ebenfalls unbeständigen Komplex, so daß man diesen Komplex abweichend von obiger Darstellungsmethode in siedendem Benzol synthetisiert.

2. Mit Übergangs-Metallsalzen in aliphatischen Alkoholen

Verwendet man Alkohol als Lösungsmittel, so werden andere Komplexe isoliert als in Benzol oder Chloroform.
Aus 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol erhält man mit Palladium-(II)-chlorid in Methanol einen kristallinen, diamagnetischen

Komplex (2) vom Schmelzpunkt 214°C, für den sich nach Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmungen in Dioxan und Benzol die Summenformel $C_{45}H_{32}O \cdot PdCl_2$ ergibt. Ausgehend von 1,2-Bis-(pentadeutero-phenyläthinyl)-benzol läßt sich analog (1a) der deuterierte Komplex (2a) herstellen, der noch die im Diacetylen vorhandenen Deuterium-Atome besitzt.
Verwendet man n-Butanol, tert.-Butanol oder Isopropanol als Lösungsmittel so erhält man die Komplexe (3), (4) und (5), die als schwerlösliche Kristalle aus dem jeweiligen Alkohol ausfallen.

3. Mit Carbonylverbindungen

Eisentetracarbonyl $(Fe(CO)_4)_3$, Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$ und Nickeltetracarbonyl $Ni(CO)_4$ (Komplex (6)) sind ebenfalls in heißem Benzol zur Komplexbildung mit 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol befähigt. Sämtliche Komplexe können aber nicht kristallin erhalten werden und wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Auch entstehen andere Zersetzungsprodukte als bei den Komplexen (1) und (2).

4. Durch Austauschreaktion

Der Komplex (1) kann auch durch eine Austauschreaktion des Dibenzonitril-Palladium(II)-chlorid-Komplexes [12] mit 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol dargestellt werden. Wird nämlich eine Lösung des Dibenzonitril-$PdCl_2$-Komplexes in Benzol mit dem Diacetylen versetzt, so fällt nach einiger Zeit der schwerer lösliche Komplex (1) aus, in dem dann sämtliche Benzonitril-Gruppen durch den stärkeren Liganden 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol verdrängt sind.
Versuche aus Bisacetonylaceton-Mangan(II), -Nickel(II) und -Cobalt(II) einen Austausch mit 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol zu erreichen verlaufen nicht erfolgreich, wenn auch Bisacetylaceton-Mangan eine Spur eines unbeständigen Mangan-Komplexes bildet.

Der in Methanol hergestellte Komplex (2) ist, wie später gezeigt wird, wahrscheinlich ein Cyclobutenyl-Metall-Komplex mit einer Methoxygruppe. In nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln kann durch Einleiten von Halogenwasserstoff die Alkoxygruppe abgespalten werden [+], wobei der Palladiumchlorid-Komplex (1) gebildet wird, der sich mit Alkohol wieder in den Komplex (2) überführen läßt.

5. Versuche, möglicherweise intermediär entstehende Cyclobutadiene mit Übergangsmetallverbindungen abzufangen

In Analogie zu der Umsetzung von Dimethylacetylen mit SO_2Cl_2 und $Ni(CO)_4$ [++] wurde versucht 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit SO_2Cl_2 und Nickeltetracarbonyl zu einem Cyclobutenderivat umzusetzen. Es trat keine Reaktion ein.

6. Reinigung der Komplexe

Man verfährt allgemein so, daß man die Reaktionslösung vom überschüssigen Metallsalz abfiltriert, die Komplexlösung einengt und anschließend mit Methylenchlorid versetzt. In der Siedehitze wird der Komplex mit n-Pentan ausgefällt, abfiltriert und getrocknet.
Als weitere Reinigungsmethode wurde der säulen- und dünnschichtchromatische Lauf an Al_2O_3 bzw. SiO_2 untersucht. Mit polaren Laufmitteln konnte keine Trennung und weniger polaren keine Wanderung erzielt werden.
Mit dem neu entwickelten lipophil-hydrophilen Adsorptionsmittel Sephadex LH-20 [+++] gelang jedoch eine Trennung. Der

[+] Wie schon A.T. BLOMQUIST, R.C. COCKSON, L.F. DAHL und R. HÜTTEL [4)13)14)15)] bei ähnlichen Komplexen gefunden haben.

[++] I. SMIRNOW [16)] erhielt aus Dimethylacetylen und SO_2Cl_2 1,2,3,4-Tetramethyl-3,4-dichlor-cyclobuten-(1).

[+++] Sephadex LH-20 der Firma Division of AB Pharmacia, Uppsala, Schweden.

Palladium-Komplex konnte von den übrigen Verunreinigungen wie $PdCl_2$, metallischem Palladium und den Zerfallsprodukten, deren molekulare Größe auf Grund ihrer Elutierungsfolge (Pd-Komplex > rotbraune > gelbe Verbindungen) abgeschätzt werden kann, präparativ abgetrennt und so gereinigt werden.

III. Physikalische Eigenschaften der isolierten Komplexe

1. Allgemeine Eigenschaften

Sämtliche neu dargestellten Komplexe sind dunkelrote bis braune Verbindungen, die beim Umfällen feinkristallin erhalten werden (größere Kristalle bildet nur der Palladium-Komplex (2)). Die Kristalle zeigen unter dem Mikroskop keine ausgeprägte Kristallform. Die Komplexe sind gut löslich in Methylenchlorid, Chloroform, Aceton und Benzol, jedoch kaum löslich in Alkoholen und Dioxan und unlöslich in Äther und Petroläther.
Der exakte Schmelzpunkt der feinkristallinen Komplexe ist im BÜCHI-Schmelzpunktsapparat trotz Lupe schwierig zu erkennen. Man hilft sich dabei, indem man die Substanz schräg ins Schmelzpunktsröhrchen einfüllt. Den Schmelzpunkt erkennt man dann, wenn sich eine waagerechte Flüssigkeits-Oberfläche ausbildet. Kurz vor dem Schmelzpunkt färben sich alle Komplexe dunkler und oft schäumt der geschmolzene Komplex auf (thermische Zersetzung).
Die Elementaranalysen können vielfach nicht exakt mit einer stöchiometrischen Formulierung in Einklang gebracht werden [+)].
Die Komplexe sind zum Teil relativ unbeständig, spalten bei Raumtemperatur Chlor und Komplexmetall ab und bilden Metallfreie rote, rotbraune und gelbe Zersetzungsprodukte.
Durch Erniedrigung des äußeren Druckes wird die Chlor-Abspaltung beschleunigt (Abb.1).

+) Die Analyse von Metallkomplexen ist zuweilen mit größeren Fehlern behaftet [12]; siehe exp.Teil).

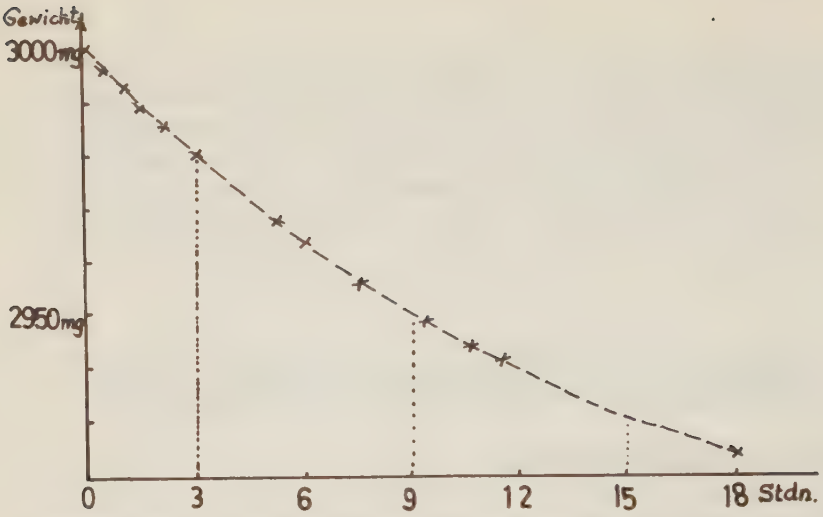


Abbildung 1 : Gewichtsabnahme des Komplexes (1) durch Chlorverlust im Vakuum (ca. 16 mm/Hg)

Ein chlorärmerer Komplex mit stöchiometrischer Zusammensetzung kann nicht isoliert werden.

2. Bestimmung der Molekulargewichte

a) Kryoskopisch

Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen der Komplexe (1) und (2) in Benzol und Dioxan ergaben folgende Mittelwerte:

Komplex (1) : Gef.: 686 ($\pm$5 %) (Ber.: 734)
Komplex (2) : Gef.: 696 ($\pm$5 %) (Ber.: 765)

Die große Streuung der Werte (siehe exp.Teil) beruht wahrscheinlich auf der Möglichkeit, daß die Komplexmoleküle in diesen Lösungsmitteln teilweise dissoziieren [+].
Zum Vergleich wurde beim bekannten Dibenzonitrilpalladium-Komplex eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung

[+] Über die Verfälschung der Ergebnisse durch Dissoziation bei Molekulargewichtsbestimmungen wurde schon in der Literatur berichtet [4].

durchgeführt. Der Mittelwert ergab hier einen extrem tiefen Wert von 2o7 , statt des berechneten Werts von 384 .

b) Osmometrisch

Bei osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform wurden für die beiden Komplexe (1) und (2) die Werte 1155 bzw. 1491 gefunden. Dies bedeutet, daß die Komplexe in Chloroform vielleicht über Chlorbrücken assoziiert sind.

c) Massenspektrometrisch

Aus der Analytik und Molekulargewichtsbestimmungen ergeben sich die Summenformeln $C_{44}H_{28}PdCl_2$ für den Komplex (1) bzw. $C_{45}H_{32}OPdCl_2$ für den Komplex (2).
Infolge der geringen Flüchtigkeit der relativ stabilen Palladium-Komplexe (1) und (2) zeigt das Massenspektrum nur Bruchstücke und keinen Molekularpeak bei den theoretisch geforderten Werten. Weiterhin sind die Komplexe im Hochvakuum und Temperaturbereich des Massenspektrometers unbeständig, so daß nicht nur Fragmente der Komplexe, sondern auch die Massen ihrer Zersetzungsprodukte auftreten. Die Hauptfragmente entsprechen dem theoretischen Molekulargewicht minus $PdCl_2$ und deuten auf die erfolgte Abspaltung von $PdCl_2$ hin [+].

d) Berechnung der Molekulargewichte

Ein genaueres Ergebnis dürfte die Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Äquivalentgewicht bringen:

$$\text{Äquivalentgewicht} = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Zahl der Pd-Atome}}$$

Mit der Annahme, daß nur ein Molekül Palladium pro Komplexmolekül gebunden ist, läßt sich aus dem Palladiumgehalt das Molekulargewicht bestimmen. Die Analyse ergab 14,5 bzw. 13,7 % Palladium für die Komplexe (1) bzw. (2).

[+] Die Abspaltung von $PdCl_2$ erfolgt allgemein leicht aus π - Komplexen und schwerer aus σ -Cyclobutenyl-Komplexen, bei denen wahrscheinlich eine feste koordinative Kohlenstoff-Palladium-Bindung vorhanden ist.

Das Äquivalentgewicht läßt sich daraus nach

$$\frac{1o6\ (\text{Atomgew.des Pd})}{\text{Äquivalentgewicht}} = \frac{14,5}{1oo} \quad \text{bzw.} \quad \frac{13,7}{1oo}$$

zu 73o bzw. 775 für die Komplexe (1) und (2) berechnen. Die niedrigen Werte der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen machen es unwahrscheinlich, daß das Molekulargewicht ein Mehrfaches des Äquivalentgewichtes ist.

3. Spektren der isolierten Komplexe

a) UV-Spektren

Das UV-Spektrum (Abb.2) des Komplexes (1) ist kaum strukturiert, lediglich bei 42o mμ läßt sich eine flache Schulter feststellen und liefert keinen Beitrag zur Strukturermittlung. Der Habitus des Spektrums steht jedoch im Einklang mit bereits in der Literatur beschriebenen Absorptionsspektren von Pd-Komplexen [4)17)]. Die starke Strukturverwischung wird vermutlich durch die sich an der Peripherie von Komplex (1) befindenden Phenylgruppen hervorgerufen.

Eine Absorption des Cyclobutadiens zwischen 3o8 und 335 cm^{-1}, wie sie H.P. FRITZ [17)] bei Cyclobutadien-Nickel-Komplexen festgestellt hat, konnte nicht gefunden werden, vielleicht infolge einer Überlagerung durch die Phenylabsorption.
Ebenso verhält es sich mit dem UV-Spektrum des Komplexes (2), das ebenfalls schwachstrukturiert ist.

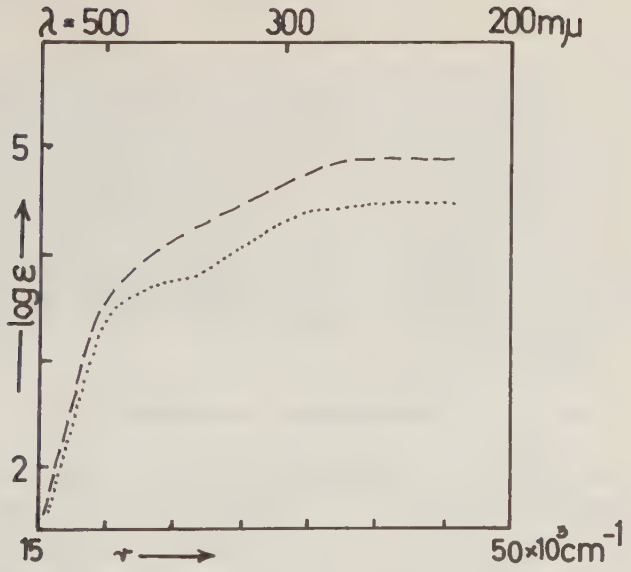


Abbildung 2 : UV-Spektrum der Komplexe (1) und (2)

b) IR-Spektren

Das IR-Spektrum des Komplexes (1) (Abb.3) zeigt nicht mehr die Acetylen-Absorptionsbande des 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzols bei 2220 cm^{-1}. Dafür tritt eine neue Bande bei 1970 cm^{-1} auf. Ordnet man die Bande der Dreifachbindung zu, so bedeutet die Frequenzerniedrigung um etwa 250 cm^{-1}, daß es sich bei (1) um einen Acetylen-π-Komplex handelt[18)19)20)21)]. Die Phenylschwingungsbanden entsprechen denen im Spektrum des Diacetylens I, sind jedoch von 758 cm^{-1} nach 750 bzw. 600 nach 695 cm^{-1} verschoben. Schwache neue Banden treten noch bei 1380 und 1333 cm^{-1} auf.
Nach FRITZ [17)] liegt bei vierfacher Phenylsubstitution die asymmetrische C-C-Valenzschwingung des Cyclobutadien-Ringes bei 1381 cm^{-1}. Diese Absorption wird ebenfalls bei Diphenylacetylen, jedoch nicht bei 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol beobachtet.

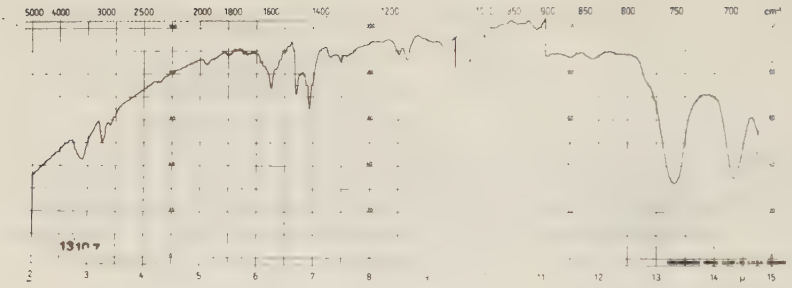


Abbildung 3 : IR-Spektrum des Komplexes (1)

Im IR-Spektrum des Komplexes (2) (Abb.4) treten wieder die Phenylschwingungsbanden als Hauptbanden auf. (1595, 1485, 1440, 750 und 695 cm^{-1}). Die ursprüngliche Acetylen-Absorption bei 2220 cm^{-1} ist wie bei den Komplexen (3) und (5) (Abb.5 und 6) wieder um 250 cm^{-1} nach längeren Wellen verschoben, so daß man auch bei ihnen π -Komplexstrukturen annehmen muß.

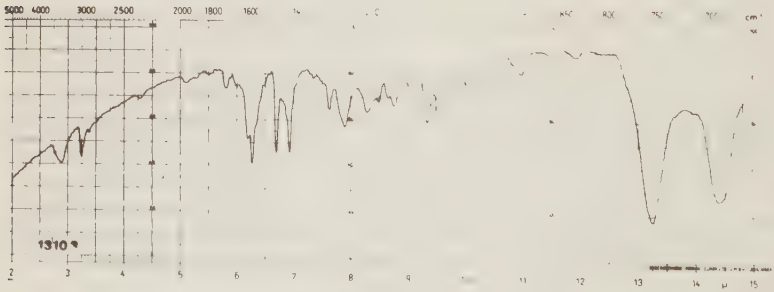


Abbildung 4 : IR-Spektrum des Komplexes (2)

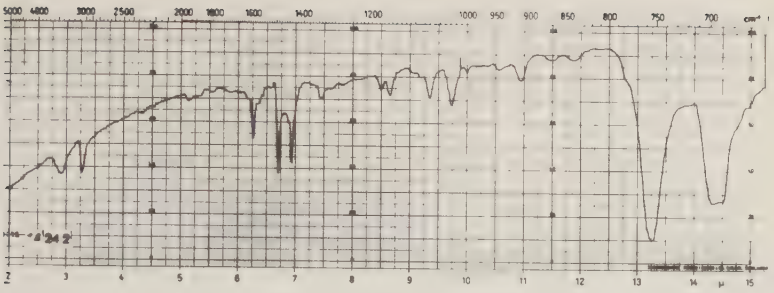


Abbildung 5 : IR-Spektrum des Komplexes (3)

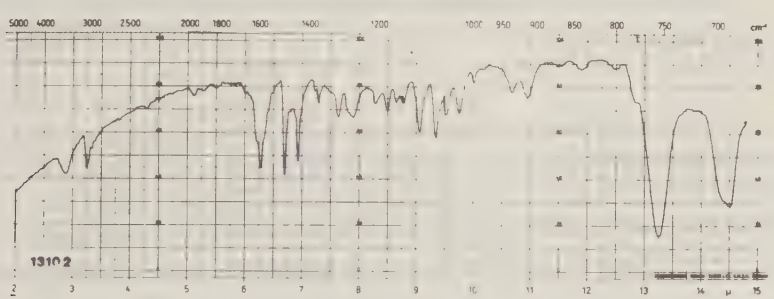


Abbildung 6 : IR-Spektrum des Komplexes (5)

c) NMR-Spektren

Das NMR-Spektrum des Komplexes (1) (Abb.7) (in $CDCl_3$ und C_6D_6) zeigt nur aromatische Protonen als nicht aufgelöstes Signal bei τ = 3,0 ($b_{1/2}$ = 45 Hz). Sind sämtliche Phenylprotonen durch Deuterium ersetzt (Komplex 1a), so tritt eine entsprechende Intensitätsminderung ein.

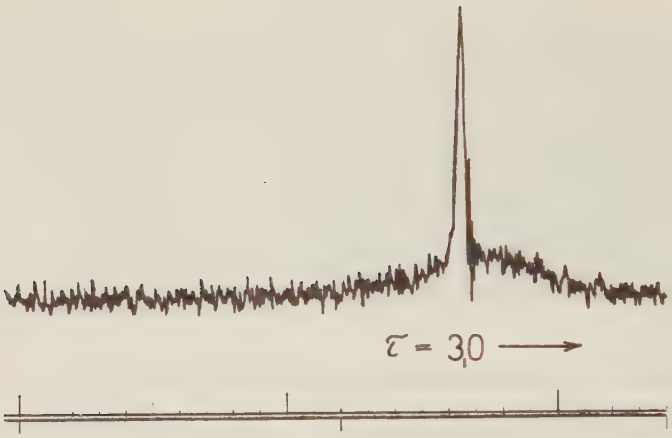


Abbildung 7 : NMR-Spektrum des Komplexes (1)

Im NMR-Spektrum des Komplexes (2) (Abb.8) bilden die aromatischen Protonen wieder ein breites Signal bei τ = 3,o ($b_{1/2}$ = 45 Hz), das nicht in Phenyl- und übrige Kern-Protonen getrennt werden kann. Daneben treten im aliphatischen Bereich bei τ = 6,56 ein Signal mit der Intensität von drei Protonen auf, das einer an ein gesättigtes Kohlenstoff-Atom gebundenen Methoxygruppe entspricht und eine Bande bei τ = 7,73 , die einem aliphatischen Proton zugeordnet werden kann.

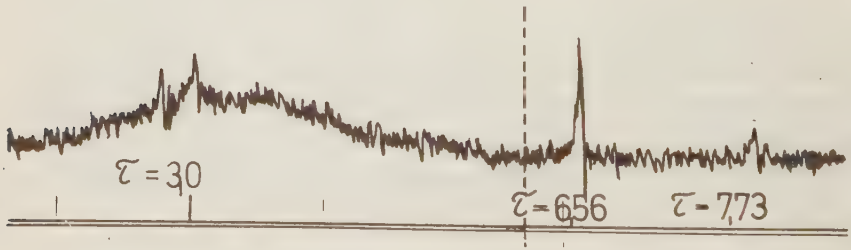


Abbildung 8 : NMR-Spektrum des Komplexes (2)

Im Spektrum des Komplexes (2a) (mit 1,2-Bis-(pentadeuterophenyläthinyl)-benzol dargestellt) sinkt das Intensitätsverhältnis der NMR-Signale wie beim Komplex (1).

d) ESR-Spektrum

Von der Lösung des Komplexes (1) in Benzol wurde während der Zersetzungsreaktion mit Triphenylphosphin bei Zimmertemperatur ein Elektronenspin-resonanz-Spektrum aufgenommen, das auf ein während der Zersetzung entstehendes Radikal hindeutet (Abb.9). Der Komplex (2) gibt bei der Zersetzung mit Triphenylphosphin unter den gleichen Bedingungen kein ESR-Spektrum [+].

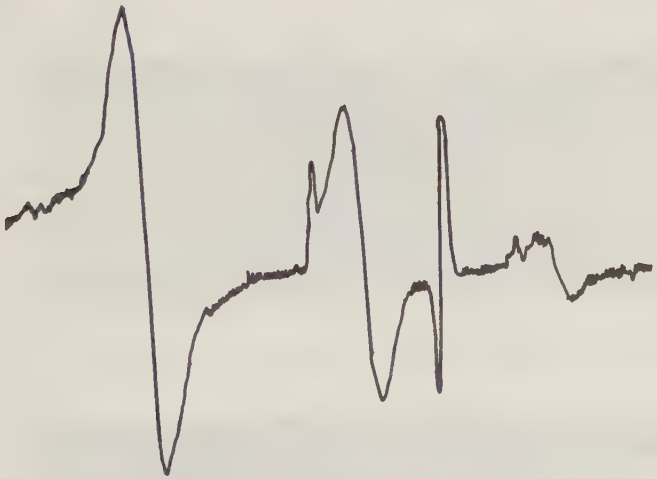


Abbildung 9: ESR-Spektrum der Komplexzersetzungs-Reaktion mit Triphenylphosphin

Die Radikalkonzentration nimmt nur langsam ab, da das unbeständige Radikal während der Reaktion offensichtlich nachgeliefert wird.
Über die Art des beim Komplex (1) auftretenden freien Radikals kann keine definitive Aussage gemacht werden.

[+] wie allgemein bei Cyclobutenyl-Komplexen bekannt ist [13)18)]

e) Debye-Scherrer-Diagramme

Da keine Einkristalle der Komplexe gezüchtet werden konnten, mußte eine Röntgenstrukturanalyse zurückgestellt werden.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen mit dem Kristallpulver der Komplexe (1) und (2) brachten bei Bestrahlung, (Kupfer-Kα-Linie) neben Schwärzungen der inneren Zonen des Films durch die organischen Zersetzungsprodukte, einen starken Linienreichtum (besonders beim Komplex (1)) durch das, bei der Komplexzersetzung im Röntgenlicht, mitentstandene metallische Palladium (Abb.1o und 11). Kürzere Bestrahlungsdauer im Röntgenlicht und damit geringere Komplexzersetzung brachte keine besseren Ergebnisse.

Abbildung 1o : Debye-Scherrer-Diagramm des Komplexes (1)

Abbildung 11 : Debye-Scherrer-Diagramm des Komplexes (2)

f) Massenspektrometrische Untersuchungen

Der nach der Elementaranalyse aus zwei Molekülen Diacetylen aufgebaute Palladiumkomplex (1) zeigt in seinem Massenspektrum (Abb.12) je nach den Aufnahmebedingungen einen Hauptpeak bei $\frac{m}{e}$ = 556 bzw. 554 . Weitere Fragmentpeaks werden bei $\frac{m}{e}$ = 479 (556 - 1 Phenyl) und 4o2 (556 - 2 Phenyl) bzw. 477 (554 - 1 Phenyl) und 4oo (554 - 2 Phenyl), sowie bei $\frac{m}{e}$ = 278 gefunden. (vgl. Abb. 27)

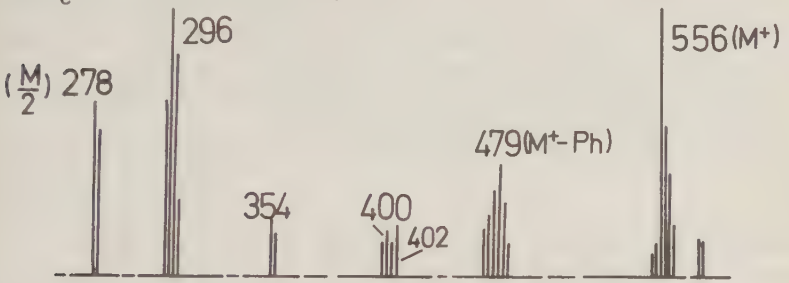


Abbildung 12 : Massenspektrum des Komplexes (1)

Bei dem Fragmentpeak mit der Masse $\frac{m}{e}$ = 554 handelt es sich um den stabilen, isolierten Kohlenwasserstoff V (siehe Kapitel VIII).

4. Systematik der Übergangsmetalle und ihre Betrachtung als Komplexbildner

$HgCl_2$, $PdCl_2$, $PtCl_4$, $HAuCl_4$, AuCl und $AuCl_3$ bilden in Benzol mit dem Diacetylen I Komplexe, wobei sich $PtCl_4$ und die Goldsalze als am reaktivsten erweisen. Beständig sind jedoch nur die Komplexe mit $PdCl_2$.
Das Pd^{2+}-Ion besitzt die Konfiguration $4d^8$ mit drei doppelt besetzten 4d-Zuständen. Zum Edelgas Xenon ($4d^{10}5s^25p^6$) fehlen ihm 1o Elektronen (siehe Tab.1). Das Palladiummetall ist in den Komplexen (1) und (2) an zwei Chloratome gebunden. Dies bedeutet, daß das Chlor bereits vier Elektronen beisteuert und durch die Komplexbildung mit zwei Molekülen des zweizähligen Liganden I nochmals 4x2 = 8 π-Elektronen dazu

kommen. Damit wird die Edelgaskonfiguration um zwei Elektronen überschritten. Im Komplex sind zwar die Orbitale doppelt besetzt und der Komplex ist diamagnetisch, doch erreicht er keine besonders große Stabilität.

Tabelle 1

	4s	4p	4d	4f	5s	5p	fehlende Elektronen bis zur Edelgasschale
Pd^{2+}	2	6	8	-	-	-	10
Xe	2	6	10	-	2	6	-
	5s	**5p**	**5d**	**5f**	**6s**	**6p**	
Pt^{2+}	2	6	8	-			10
Pt^{4+}	2	6	6				12
Rn	2	6	10	-	2	6	-

Die Folgerung, aufbauend auf der Elektronenkonfiguration des Pd^{2+}-Moleküls, wäre, daß in der nächsten Gruppe Pt^{2+}, mit der gleichen Konfiguration wie Pd^{2+}, ebenfalls einen relativ stabilen Diin-Komplex mit der angenäherten Edelgaskonfiguration des Radon ($5d^{10}6s^{2}6p^{6}$) (statt Xenon) bilden sollte. Es konnte aber kein Komplex erhalten werden [+].

Stattdessen ist Pt^{4+} zur raschen Komplexbildung mit I befähigt, wenn auch dieser Komplex spontan unter Bildung von Folgeprodukten zerfällt.

Bei weiterer Betrachtung des Perioden-Systems, nunmehr unter Berücksichtigung der Fähigkeit zur Komplexbildung von Pd^{2+} und Pt^{4+}, die der 5. bzw. 6. Gruppe angehören, sollte Nickel mit derselben Elektronenkonfiguration als Ni^{0} einen Komplex mit der Edelgaskonfiguration des Kryptons ($3d^{10}4s^{2}4p^{6}$) bilden (siehe Tab.2).

[+] Zwar traten sehr geringe Spuren von Zerfallsprodukten auf, die aber wahrscheinlich aus dem instabilen $PtCl_4$-Komplex gebildet wurden, wenn man annimmt, daß das $PtCl_2$ geringe Mengen $PtCl_4$ als Verunreinigung enthält.

Tabelle 2

	3s	3p	3d	4s	4p	bis zur Edelgasschale fehlende Elektronen
Ni^0	2	6	8	2	-	8
Kr^0	2	6	1o	2	6	-

Diese Komplexbildung ist als Austauschreaktion mit dem Diacetylen aus dem Nickeltetracarbonyl gelungen. Es liegt aber nach Aussage der Analyse mit Sicherheit kein reiner Acetylen-π-Komplex vor, sondern ein Acetylen-Carbonyl-Komplex.

Tabelle 3

	5s	5p	5d	5f	6s	6p	bis zur Edelgasschale fehlende Elektronen
Au^+	2	6	1o	-			8
Au^{3+}	2	6	8	-			1o
Hg^+	2	6	1o	-	1		7
Hg^{2+}	2	6	1o	-			8
Rn^0	2	6	1o	-	2	6	-

Beim Sieden in Benzol bildet $HgCl_2$ im Gegensatz zu Hg_2Cl_2 mit 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol einen nicht sehr beständigen Komplex, der sich zu einer Palette farbiger Verbindungen zersetzt.
Die Komplexbildung mit $AuCl_3$, AuCl und auch $HAuCl_4$ führt unter rascher Abscheidung von metallischem Gold direkt zu den Zersetzungsprodukten der Komplexe. Andere Übergangsmetalle und Metallionen der 6. Gruppe des Perioden-Systems besitzen diese Eigenschaft nicht (siehe exp.Teil).
Überträgt man nun, auf Grund der Elektronenkonfiguration, die Erfahrung der Komplexbildung auf die 5. Gruppe, so sollten die Metallionen von Pd, Ag und Cd ebenfalls Komplexe bilden. Von der 5. Gruppe konnte aber nur das Pd^{2+}-Ion als Komplex-Reagenz gefunden werden.

Irgendwelche Beziehungen auf Grund der Elektronenkonfiguration lassen sich somit bis jetzt noch nicht aufstellen, es scheint nur, daß die nicht isolierbaren Pt-, Au- und Hg-Komplexe die Edelgasschale nicht erreichen. Vielleicht ist auch das Übergangsmetall-Ion Pd^{2+} durch einen größeren Wirkungsradius und damit größerer Polarisierbarkeit bevorzugt zur Komplexbildung mit 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol befähigt.

5. Über die Bindungsverhältnisse in Acetylen-Metall-Komplexen

C.K. INGOLD [19] konnte durch Analyse von Schwingungsspektren wahrscheinlich machen, daß Acetylene im lichtangeregten Zustand elektronisch wie sterisch die Konfiguration eines trans-Äthylens besitzen, aus diesem trans-Zustand kann dann die Photocycloaddition zu Cyclobutadien-Derivaten erfolgen.

Bei der Komplexbildungsreaktion könnte man, ähnlich dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell [2o)21)] der Olefin-Metallkomplexe, die Bindung an das Übergangsmetall als aus zwei Teilbindungen bestehend betrachten: a) aus einer σ-Bindung, die durch die Überlappung des einen π-Orbitals des Acetylens mit einem freien Orbital des Übergangsmetalls und b) aus einer π-Bindung, die durch die Überlappung des freien antibindenden Orbitals des Acetylens mit einem vollen d-Orbital des Metalls zustande kommt, wobei das d_{xz}-Orbital in das π-Orbital des Acetylens einbezogen wird.
Die erfolgende Aufweitung, der in cis-Stellung [22)] angelagerten Acetylenbindung, kann IR-spektroskopisch [17)23-27)] und durch Röntgenstrukturanalysen, in Abhängigkeit der übrigen Liganden[28)29)30)] im Metallatom, verfolgt werden.

IV. Chemische Reaktionen

1. Reaktion mit elementarem Silber

Der Komplex (1) ist nicht sehr beständig und verliert bei Raumtemperatur allmählich elementares Chlor. In benzolischer Lösung oder in wässriger Suspension läßt sich bei 6o°C im Verlauf von 6 Stunden ca. 5o % des vorher im Komplex gebundenen Chlors mit frisch hergestelltem, aktivem Silberpulver quantitativ als Silberchlorid bestimmen. Als Rückstand kann kein Chlor-ärmerer Komplex festgestellt werden, sondern Metall-freie Zersetzungsprodukte und metallisches Palladium neben unzersetzt gebliebenem Komplex. Der Komplex zerfällt daher in langsamer Reaktion bei Raumtemperatur.

2. Pyrolyse

Bei der weiter unten stehenden Zersetzung des Komplexes (1) mit Triphenylphosphin, Dimethylformamid oder Pyridin wird bei höheren Temperaturen verfahren, die eine teilweise noch auftretende thermische Zersetzung nicht ausschließen. Deshalb wurde zuerst die thermische Reaktion in inerten Lösungsmitteln geprüft. Der Komplex ist in siedendem Cumol oder Toluol über mehrere Stunden beständig. Pyrolisiert man aber den trockenen Komplex in einer Sublimationsapparatur bei o,8 Torr und 25°C, so tritt thermischer Zerfall ein und am Kühlfinger kann ein rotes nicht kristallines Substanzgemisch erhalten werden, das nicht weiter untersucht wurde.

3. UV-Bestrahlung

Eine 1 %ige Lösung des Komplexes (1) in Benzol wird unter Stickstoff mehrere Tage bestrahlt. Die intensiv dunkelrote Lösung absorbiert fast die gesamte Lichtausbeute.

Schwarzes metallisches Palladium schlägt sich zusammen mit polymerer Substanz auf der Lampe nieder und wird von Zeit zu Zeit entfernt. Trotz der langen Bestrahlungsdauer trat

nur eine geringe Zersetzung von ca. 5 % der Ausgangsmenge ein.

4. Reaktion mit Triphenylphosphin in Benzol

Erhitzt man den Komplex (1) mit einem Überschuß von Triphenylphosphin in Benzol und Toluol unter Stickstoff zum Sieden, so erhält man eine schwarz-grüne Lösung. Der eingesetzte Komplex reagiert mit Triphenylphosphin unter Abscheidung des Bis-triphenylphosphin-$PdCl_2$-Komplexes [+]. Als Zersetzungsprodukt tritt auf der Dünnschichtplatte eine farbige Palette neuer Substanzen auf.

Als stärker komplexbildendes Mittel verdrängt Triphenylphosphin das Diacetylen, das im Komplex nicht mehr als Acetylen-Komponente vorliegt, irreversibel aus dem Komplex unter Neubildung von Kohlenwasserstoffen(II-V) und des stabileren Triphenylphosphin-$PdCl_2$-Komplexes, der in Benzol fast völlig unlöslich ist und ausfällt (vgl. Kapitel VII und VIII).

5. Zersetzung mit Pyridin

Erhitzt man den Palladiumkomplex (1) in Pyridin unter Stickstoff, so erfolgt in einer Austausch-Reaktion die Bildung des Pyridin-$PdCl_2$-Komplexes, welcher zum größten Teil aus der erkalteten Lösung abfiltriert werden kann.
Dabei wird das Diacetylen I nicht mehr in seiner ursprünglichen Art zurückerhalten, sondern es bildet neue, z.T. monomere und dimere Stoffe (Kohlenwasserstoffe II-V , vgl. Kapitel VII und VIII).

[+] Nach R.C. COOKSON [13] sollen noch Hydro-$PdCl_2$-phosphin-Komplexe entstehen, die aber nicht nachgewiesen werden konnten.

6. Reaktion mit Dimethylformamid

Heißes Dimethylformamid zersetzt die Komplexe unter Abscheidung von metallischem Palladium (Metallspiegel), wobei das Dimethylformamid wahrscheinlich aktiv an der Reaktion teilnimmt (siehe S.26).

V. Diskussion der Komplexstrukturen und des Mechanismus der Zersetzungsreaktion auf Grund der physikalischen und chemischen Befunde

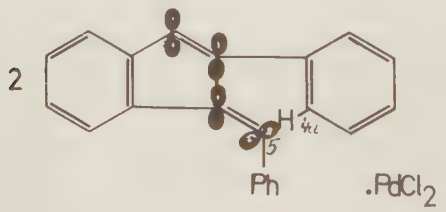
1. Diskussion der physikalischen Befunde

Die analytischen Daten der Elementaranalyse und die Molekulargewichtsbestimmungen ergeben für den Komplex (1) die Summenformel $C_{44}H_{28}\cdot PdCl_2$.
Das schwachstrukturierte UV-Spektrum liefert keinen Beitrag zur Strukturermittlung. Die IR-Spektroskopie läßt die wichtige Aussage zu, daß es sich beim Komplex (1) um einen π-Komplex handelt. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen lassen sich nicht auswerten.
Das NMR-Spektrum weist auf Protonen im aromatischen Bereich hin, deren Banden sich jedoch nicht aufschlüsseln lassen.
Die Signale des ESR-Spektrums während der Zersetzungsreaktion des Komplexes (1) mit Triphenylphosphin geben Anhaltspunkte für einen radikalischen Reaktionsablauf, aber keinen Beitrag zur Strukturaufklärung.
Im Massenspektrum tritt im Massenbereich der kryoskopisch bestimmten Molekulargewichte kein Mutterpeak auf, sondern nur Massen der Komplexfragmente. Die Hauptfragmente entsprechen dem theoretischen Molekulargewicht minus $PdCl_2$ und deuten auf die erfolgte Abspaltung des Metallchlorids hin.
Der instabile Peak 556 im Komplexspektrum von (1) entspricht dem berechneten Molekülpeak 734 minus $PdCl_2$, der Peak 554, einem aus dem Komplex durch Zersetzung gebildeten roten, isolierbaren Kohlenwasserstoff(V). Aus diesem Befund kann

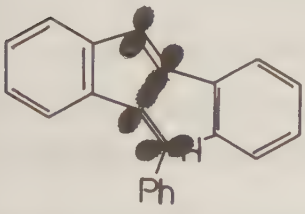
man schließen, daß sich der Kohlenwasserstoff mit der Masse 556 in den mit niedriger Masse unter Abspaltung von zwei Protonen umlagert.

Wenn bei der Komplexbildung mit den zur Verfügung stehenden vier Dreifachbindungen lediglich ein 4-facher π-Komplex gebildet würde, müßte bei einer Umkomplexierung, z.B. mit einem stärkeren Komplexbildner wie Triphenylphosphin oder Pyridin, das Ausgangsdiacetylen wieder zurückgewonnen werden können wie an zahlreichen Beispielen in der Literatur bekannt ist. Da dies aber nach den Versuchsergebnissen nicht der Fall ist, kann das Komplexreagenz I keinen lockeren π-Komplex gebildet haben, sondern muß zum geringen Teil in irgendeiner Weise mit einem zweiten Molekül I in eine so starke Wechselwirkung getreten sein, daß dies einer homöopolaren Bindung entspricht. Nur so kann das intermediäre Entstehen des Fragmentstückes mit der doppelten Diacetylen-Masse von 556 erklärt werden. Die Existenz eines, analog zu diesem Dimeren des Ausgangsdiacetylens auftretenden, monomeren Zwischenproduktes kann aus dem Massenspektrum des Komplexes nicht bewiesen werden, da bei der geforderten Masse $\frac{m}{e}$ = 278 schon ein stabiles Zerfallsprodukt (II) des Komplexes auftritt.

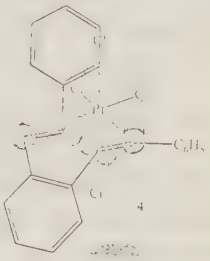
Die beiden Acetylengruppierungen erfahren durch den Einfluß des Metalls bei der Komplexbildung eine Aktivierung in Richtung einer Doppelbindung mit je zwei "freien" π -Elektronen. Ob nun schon bei der Komplexbildung oder erst später die Verknüpfung der Kohlenstoffatome 5 und 4a und 1-3 oder 1-4 Wanderung des Wasserstoffatoms am Kohlenstoffatom 4a erfolgt oder sonst eine Bindungsverknüpfung durch sich überlappende π -Elektronen-Orbitale stattfindet, kann nicht entschieden werden. Möglicherweise ist das Diacetylen im Komplex in Richtung auf eine Fulvenstruktur ausgerichtet:



Der instabile Platin(IV)-chlorid-Komplex ist wahrscheinlich monomer aufgebaut, da seine Reaktionsprodukte vorwiegend Monomere des Ausgangsdiacetylens sind. Man könnte ihm, in Anlehnung an das obige Modell des Palladium-Komplexes folfolgenden Strukturaufbau mit der üblichen Koordinationszahl sechs zuerkennen:



.$PtCl_4$



Bei den Pd-, Au- und Hg-Komplexen treten bei der Zersetzung in der Hauptsache polymere Stoffe auf, während bei dem Pt-Komplex durch das im Komplex wahrscheinlich besser vorgebildete Indeno-inden-System weniger polymere Anteile entstehen.

2. Diskussion der chemischen Befunde

Als stärker komplexbildendes Mittel verdrängen Triphenylphosphin und Pyridin das im Komplex nun nicht mehr als Diin vorliegende Diacetylenderivat. Die auf diese Weise entmetalliert werdenden, ursprünglichen Palladiumkomplexe bilden kein Ausgangsdiacetylen zurück, sondern neue Stoffe (siehe Kapitel V).

Bei der Komplexzersetzung mit Dimethylformamid erfolgt reduktiver Abbau zu metallischem Palladium. Hierzu ist folgendes zu sagen:

Dimethylformamid bildet bei längerem Stehenlassen oder schneller beim Erhitzen mit Palladiumchlorid einen ockerfarbenen, kristallinen Komplex, dessen gesamtes IR-Spektrum im Vergleich zum Spektrum des Dimethylformamid selbst um ungefähr 2o bis 3o cm^{-1} verschoben, sonst aber sehr ähnlich ist.

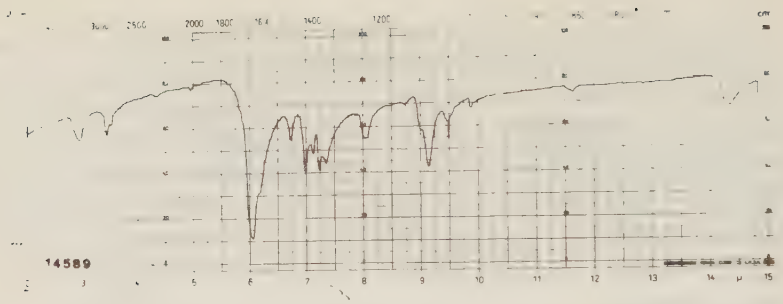
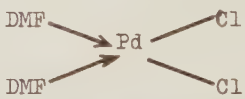


Abbildung 13 : IR-Spektrum des Dimethylformamid-$PdCl_2$-Komplexes

Wahrscheinlich handelt es sich um folgenden von D. MORELLI[31] formulierten Komplex:



Dieser Komplex zerfällt nach eigenen Befunden oberhalb 120°C in Dimethylformamid, Palladium und Chlor.
Bei der Zersetzung des Komplexes (1) in Dimethylformamid könnte mit dem Lösungsmittel unter Austausch des vierzähligen Liganden $C_{44}H_{28}$ ein Komplexgleichgewicht folgender Art eintreten, wobei der Ligand $C_{44}H_{28}$ intermediär auftritt und in II, III, IV, V und chlorhaltige Polymere zerfällt:

$$C_{44}H_{28}\cdot PdCl_2 \quad \underset{-2\ DMF}{\overset{+2\ DMF}{\rightleftharpoons}} \quad (DMF)_2\cdot PdCl_2 + C_{44}H_{28}$$

$$C_{44}H_{28} + Cl_2 \longrightarrow II + III + IV + V + \text{chlorhalt.Polymere}$$

Im vorliegenden Fall wird nun das Gleichgewicht nicht durch die Schwerlöslichkeit des neugebildeten $(DMF)_2\cdot PdCl_2$-Komplexes auf die rechte Seite verschoben, sondern erstens durch die Unbeständigkeit des Liganden $C_{44}H_{28}$, zweitens durch den Überschuß an Dimethylformamid und drittens durch den oberhalb 120°C stattfindenden quantitativen Zerfall des

$(DMF)_2 \cdot PdCl_2$-Komplexes [+].

Das Chlor tritt aber nicht frei auf, sondern wirkt wahrscheinlich chlorierend auf die Zersetzungsprodukte des abgespaltenen, nicht isolierbaren Liganden $C_{44}H_{28}$ und läßt sich in den definierten isolierten Verbindungen III und IV und im höhermolekularen Rückstand fast quantitativ nachweisen.

VI. Isolierung der Reaktions- und Folgeprodukte aus den Komplexen und Ausbeutetabelle

1. Aus der chemischen Zersetzung

Die metallfreien Reaktionslösungen aus den Palladium-Komplexen oder die noch metallhaltigen aus den Platin-, Quecksilber- und Goldkomplexen werden auf eine mit Aluminiumoxid gefüllte Säule zur präparativen Trennung gebracht.

Die Wanderung und Auftrennung der Substanzen kann man ohne Uvicord-Gerät verfolgen, da alle neue farbig sind. Noch kolloidal gelöstes Gold oder nicht abgetrenntes Platin wird in der oberen Zone der Säule zurückgehalten und sammelt sich dort an. Zuerst werden zwei gelbe Zonen (Kohlenwasserstoffe III und IV) eluiert, darauf folgen eine rotbraune und eine rote Zone (Kohlenwasserstoffe II und V).
Durch einen anschließenden dünnschichtchromatographischen Lauf auf Kieselgel und Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln werden die Substanzen völlig rein erhalten.

Eine Gelfiltration mit Sephadex LH-2o eignet sich gut zur Reinigung der Komplexe, ist aber weniger zur Fraktionierung der Reaktionslösung geeignet, weil wahrscheinlich eine

---

[+] Der Komplex (1) zerfällt ohne Dimethylformamid bei dieser Temperatur noch nicht, wie auf Grund des negativen Zersetzungsversuches in siedendem Cumol bestätigt werden konnte.

spezifische Wechselwirkung der zu trennenden Komponenten mit der Gelmatrix eintritt und das Trennverhältnis ungünstig beeinflußt.
Sämtliche Kohlenwasserstoffe (II-V) aus den Palladium-Komplexen sind identisch mit den Verbindungen, die man bei der Selbstzersetzung der instabilen Platin-, Gold- und Quecksilber-Komplexe erhält. Die Ausbeuten der entstehenden Kohlenwasserstoffe aus den Palladium-Komplexen (siehe Tab.4) sind bei der chemischen Zersetzung mit Triphenylphosphin und Dimethylformamid am größten. Die Komplexzersetzung in Pyridin und durch Pyrolyse ist ungefähr 5o % weniger ergiebig.

2. Ausbeute-Tabelle

In der nachstehenden Tabelle 4 sind die Ausbeuten der Verbindung II bis V wiedergegeben:

Tabelle 4

Komplexe, in Benzol mit	$PdCl_2$	$HgCl_2$	$PtCl_4$	$AuCl_3$	AuCl	$HAuCl_4$
Ausbeute an II in %	6-8	3-4	86	1	1	1
Ausbeute an III in %	o,5	1-2	Spur	6-8	5-7	5-6
Ausbeute an IV in %	-	-	-	Spur	Spur	Spur
Ausbeute an V in %	4-6	2-3	1	6-8	7-9	6-7

VII. Strukturaufklärung der durch Zersetzung der Komplexe entstehenden monomeren Stoffe

1. Strukturaufklärung

Der rotbraune Kohlenwasserstoff II aus dem Palladium-Komplex (1) (Ausbeute 6-8 % d.Th.) ist identisch mit einer Verbindung, die man überraschenderweise in 86-proz. Ausbeute bei der Selbstzersetzung des instabilen Platin-Komplexes erhält.

a) Spektren

Das IR-Spektrum von II zeigt keine Dreifachbindung. Neben CH-Schwingungen bei 3050 cm^{-1} treten Gerüstschwingungsbanden aromatischer Kerne zwischen 1000 und 1600 cm^{-1} auf.

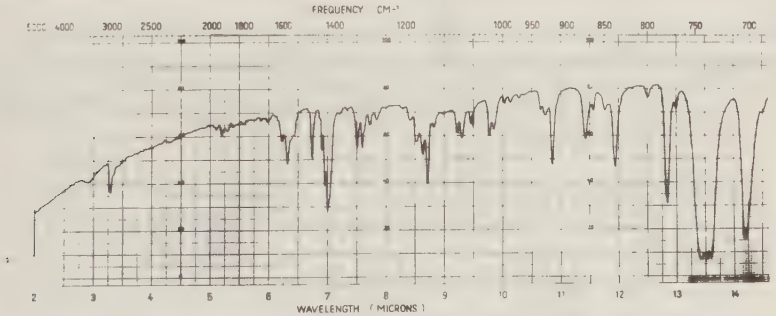


Abbildung 14 : IR-Spektrum von II

Das UV-Spektrum in Äthanol ist ähnlich mit dem von Indeno-[2,1-a]inden [32] λ max (ε) = 415 (15 000), 281 (69 000) und 273 mμ (61 000) und 5,10-Diphenyl-indeno[2,1-a]inden [33].

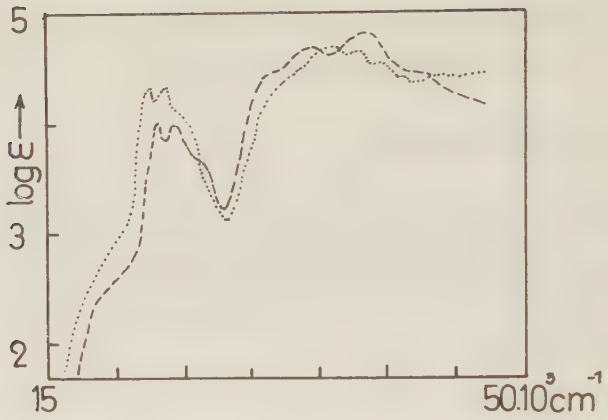


Abbildung 15 : UV-Spektrum des 5,1o-Diphenyl-indeno[2,1-a]-indens und II

Im NMR-Spektrum von II findet man drei Bandengruppen im aromatischen Bereich und kein gesättigtes CH (τ = 2,2-2,6, τ= 2,7-3,3 und ein Singulett bei τ = 3,52). Die Banden stehen im Verhältnis 5:8:1 .

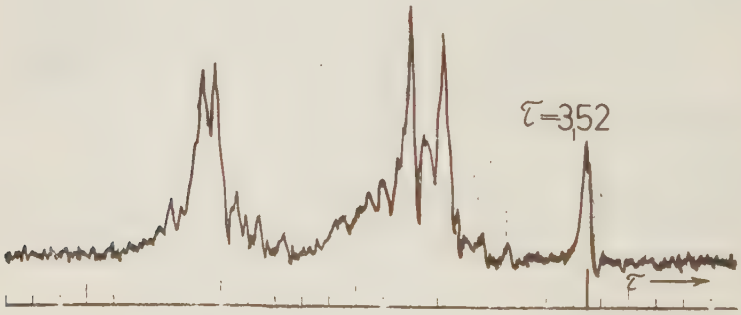


Abbildung 16 : NMR-Spektrum von II

Im NMR-Spektrum des 10-fach deuterierten rotbraunen Kohlenwasserstoffes IIa (aus (1a) oder aus (2a) mit Ia als Acetylenkomponente) ist infolge eines H/D-Austausches gleichfalls eine Aufspaltung der Singulett-Bande bei τ = 3,52 zu finden. Nach dem NMR- und Massenspektrum beträgt der Austausch je nach Probe 50 bis 90 %.

Im Massenspektrum von II sieht man den Molekülpeak bei $\frac{m}{e}$ = 278 neben Fragmentpeaks bei $\frac{m}{e}$ = 201 und 200.

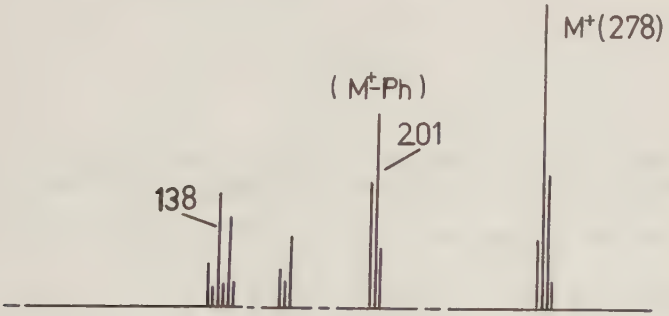


Abbildung 17 : Massen-Spektrum von II

Mit metallischem Natrium bildet II in Dimethoxyäthan ein grün-gelb gefärbtes Anionenradikal. Dabei tritt eine grüne Fluoreszenz auf, die bei Luftzutritt langsam in der immer mehr rot werdenden Lösung untergeht. Aus dem aufgenommenen, nicht aufgelösten, 5,0 Gauß breiten ESR-Signal des Anionenradikals von II, ist keine weitere Strukturaufklärung zu entnehmen.

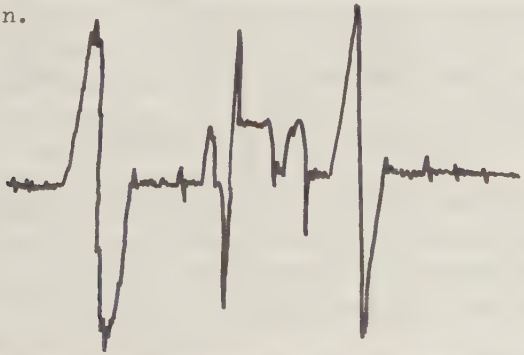


Abbildung 18 : ESR-Spektrum des Anionenradikals von II

b) Hydrierung

Bei der katalytischen Hydrierung von II mit Pt/H_2 in Benzol/Methanol werden zwei Mol Wasserstoff (entsprechend zwei Doppelbindungen) aufgenommen.

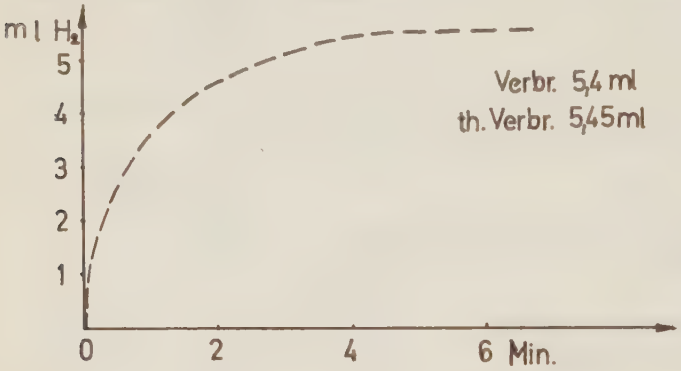


Abbildung 19 : Hydrierkurve von II

Im Massenspektrum zeigt das farblose Hydrierungsprodukt dementsprechend eine um vier Einheiten höhere Masse ($\frac{m}{e}$ = 282).

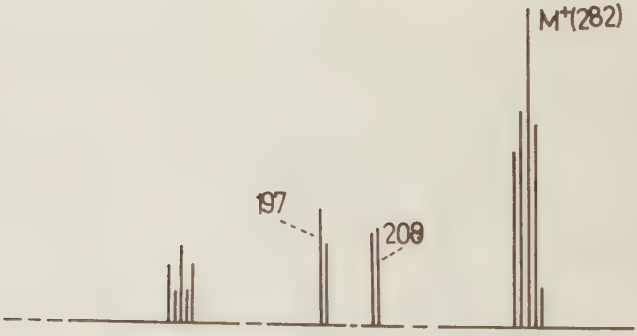
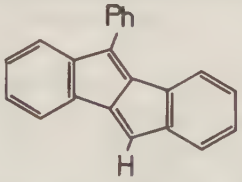


Abbildung 2o : Massenspektrum des hydrierten II

c) Diskussion der physikalischen und chemischen Eigenschaften

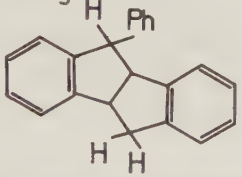
Einen deutlichen Hinweis auf die Struktur von II ergab sein UV-Spektrum, das große Ähnlichkeit mit dem des Indeno[2,1-a]-indens [32] und 5,1o-Diphenyl-indeno[2,1-a]indens [33]

aufweist [+]. Daraus kann man schließen, daß der rotbraune Kohlenwasserstoff ein Indeno-inden-System enthält.
Auf Grund des Massenspektrums ($\frac{m}{e}$ = 278) und der Analysenwerte kann II als 5-Phenyl-indeno[2,1-a]inden formuliert werden, wobei im NMR-Spektrum das Singulett bei höchstem Felde dem Pentalen-Proton entspricht, dessen Signal infolge Koppelung mit einem H-Atom am aromatischen Sechsring aufgespalten ist:



II

Die rasche Anlagerung von zwei Mol Wasserstoff an das konjugierte Dien-System führt dann zum 5-Phenyl-4b,5,9b,1o-tetrahydro-indeno[2,1-a]inden:



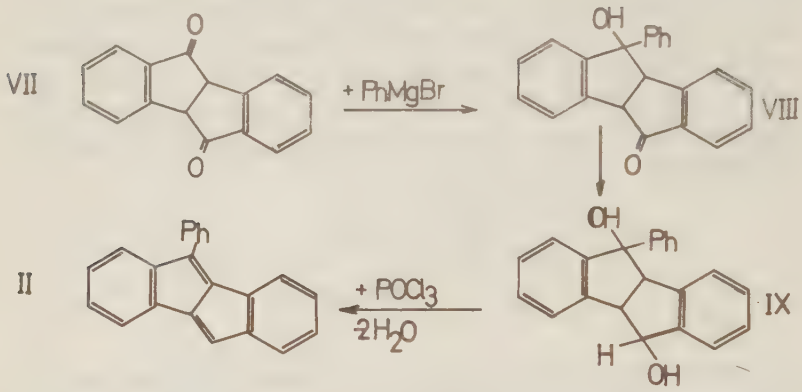
Zur weiteren Bestätigung der angegebenen Struktur von II als 5-Phenyl-indeno[2,1-a]inden wurde dessen Synthese durchgeführt.

d) Synthese [35]

5,1o-Dioxo-4b,5,9b,1o-tetrahydro-indeno[2,1-a]inden [36] (VII) läßt sich in Benzol mit Phenyl-magnesiumbromid zu 1o-Oxo-5-hydroxy-5-phenyl-4b,5,9b,1o-tetrahydro-indeno-[2,1-a]inden (VIII) umsetzen und mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther zur 5,1o-Dihydroxy-5-phenyl-Verbindung IX reduzieren. Anschließende Wasserabspaltung mit Phosphoroxychlorid in Pyridin führt zu II, dessen Identität durch

[+] II löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. Dieser Vorversuch wies die richtige Spur zur Struktur, denn nach E. CLAR [34] tritt bei Benzopentalen-Systemen diese Lösungsfarbe auf.

Vergleich der IR-, NMR- und UV-Spektren und durch den Mischschmelzpunkt bewiesen wurde:



Die Strukturen der Zwischenprodukte VIII und IX sind durch Infrarot- und Massenspektroskopie im Vergleich mit VII gesichert.

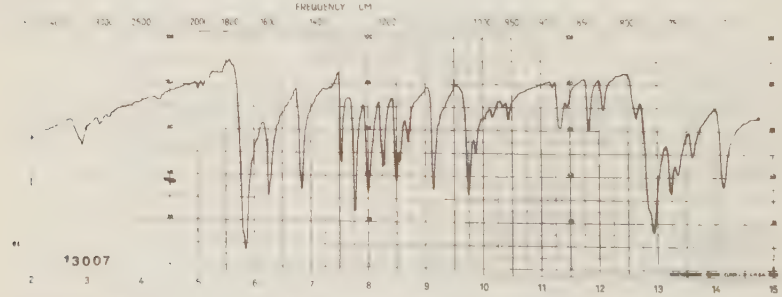


Abbildung 21 : IR-Spektrum von 5,1o-Dioxo-4b,5,9b,1o-tetrahydro-indeno[2,1-a]inden (VII)

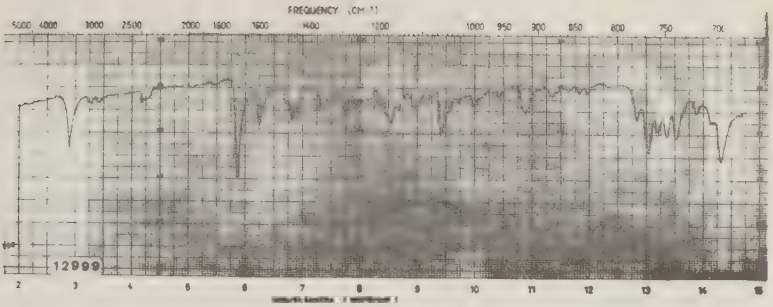


Abbildung 22 : IR-Spektrum von 1o-Oxo-5-hydroxy-5-phenyl-4b,5,9b,1o-tetrahydro-indeno[2,1-a]inden (VIII)

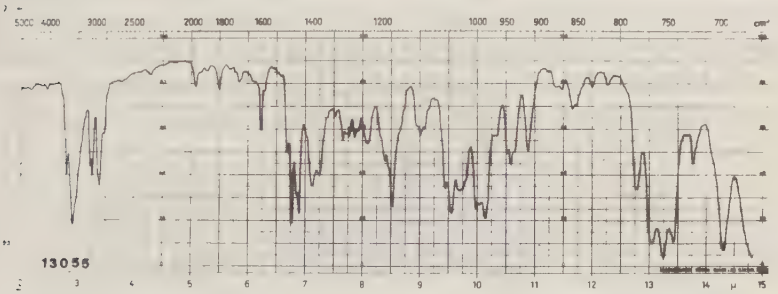
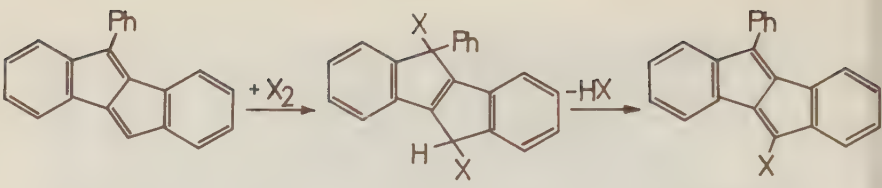


Abbildung 23 : IR-Spektrum von 5,1o-Dihydroxy-5-phenyl-4b,5,9b,1o-tetrahydro-indeno[2,1-a]inden (IX)

2. Strukturaufklärung der Halogen-haltigen Stoffe

a) Halogenierung

II läßt sich mit Chlorgas leicht in ein Mono- und ein Dichlorderivat überführen. Noch leichter verläuft die Bromierung von II in Chloroform mit elementarem Brom im Mol-Verhältnis 1:1 . Die Dihalogenverbindungen IV und IVa sind jedoch unbeständig und spalten spontan Halogenwasserstoff ab. Es läßt sich folgendes Reaktionsschema geben:



II IV(X=Cl) III(X=Cl)

IVa(X=Br) IIIa(X=Br)

b) Spektren der Verbindungen

Auf Grund der IR- und Massenspektren sowie der Mischschmelzpunkte mit authentischen Proben erweisen sich die beiden chlorhaltigen Verbindungen 5-Chlor-1o-phenyl-indeno[2,1-a]-inden (III) und 5-Phenyl-5,1o-dichlor-5,1o-dihydro-indeno-[2,1-a]inden (IV) als identisch mit dem aus der Komplexzersetzung isolierten gelben Kohlenwasserstoffen III und IV.

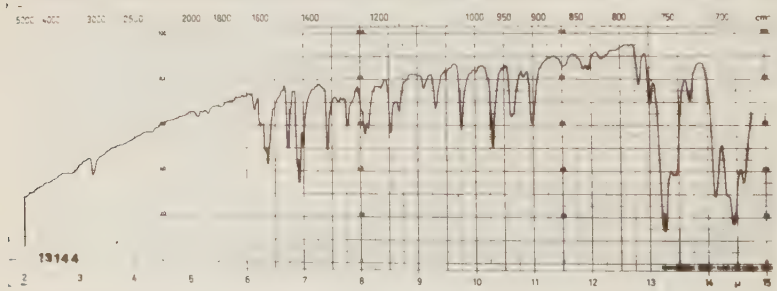


Abbildung 24 : IR-Spektrum von 5-Chlor-1o-phenyl-indeno[2,1-a]inden (III)

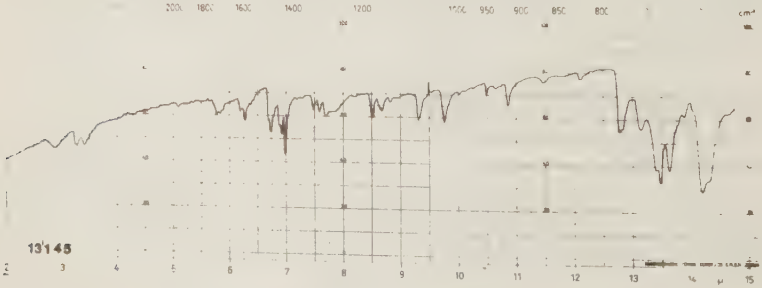


Abbildung 25 : IR-Spektrum von 5,1o-Dibrom-1o-phenyl-4b,5,9b,1o-tetrahydro-indeno[2,1-a]inden (IVa)

Im Massenspektrum von IV sieht man den Mutterpeak mit dem Cl_2-Muster bei 348 . Entsprechend bildet das Spektrum von III den Molekülpeak bei 312 als Chlormuster aus.

Im NMR-Spektrum von 5-Chlor-1o-phenyl-indeno[2,1-a]inden (III) sieht man im Vergleich zu II wiederum nur Phenylprotonen.
Auffällig ist ein breites Multiplett bei τ = 1,45 , das man dem neben dem Chlor stehenden Proton des aromatischen Kerns zuordnen kann. Die Anisotropie der benachbarten Kohlenstoff-Chlor-Bindung würde diese beträchtliche Tieffeld-Verschiebung erwarten lassen.

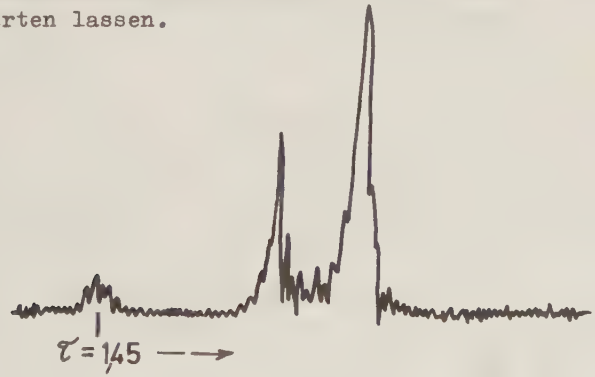


Abbildung 26 : NMR-Spektrum des 5-Chlor-1o-phenyl-indeno-[2,1-a]indens (III)

VIII. Strukturaufklärung des neuentstandenen dimeren Stoffes

Der Einfachheit halber, sowie wegen seiner roten Farbe in Lösung wurde dieser Kohlenwasserstoff V zunächst im "Laborjargon" als "Rhoden" bezeichnet.

1. Physikalische Messungen

a) Massenspektrum

Aus den Versuchen der Gelfiltration (Kapitel VI) mit Sephadex LH-2o resultierte für den Kohlenwasserstoff V ein ungefähres Molekulargewicht zwischen 5oo bis 6oo . Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben einen Mittelwert von 562 . Im Massenspektrum von V findet man bei $\frac{m}{e}$ = 554 den Molekularpeak und Fragmentstücke bei $\frac{m}{e}$ = 477 (554 - Phenyl), $\frac{m}{e}$ = 4oo (554 - 2 Phenyl). Ferner tritt ein Peak mit der Masse 277 auf, der von $\frac{m}{2e}$ herrührt.

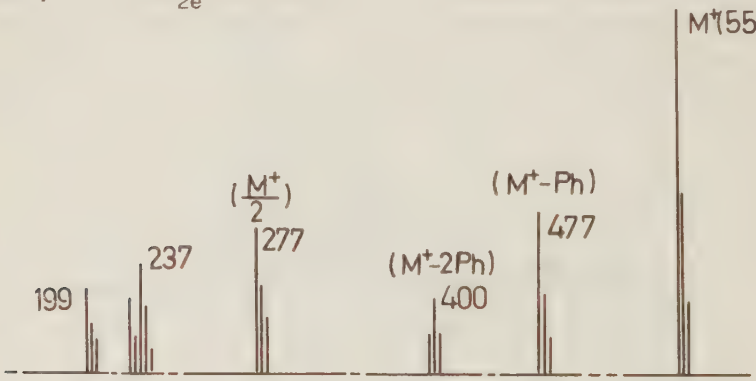


Abbildung 27 : Massenspektrum von V

Durch Hochauflösung des Massenspektrums konnte die genaue Masse mit 554,2o6 festgelegt werden, die einem Molekül mit der Summenformel $C_{44}H_{26}$ entspricht (berechnet 554,2o3).

b) IR-Spektrum

Das IR-Spektrum von V gleicht in seinen Grundzügen dem Spektrum des monomeren II . Aromatische CH-Schwingungen treten bei 3o8o cm^{-1} auf, Gerüstschwingungsbanden aromatischer Kerne findet man zwischen 14oo und 16oo cm^{-1}. Ob außer aromatischen noch olefinische Protonen im Molekül vorhanden sind, läßt sich anhand des IR-Spektrums nicht erkennen.

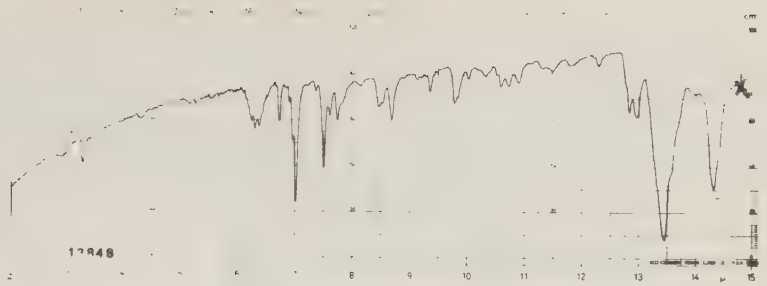


Abbildung 28 : IR-Spektrum von V

c) UV-Spektrum

Das UV-Spektrum von V zeigt gegenüber dem von II eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums von 23 ooo auf 21 ooo cm^{-1} unter Verlust der Feinstruktur (λ max(ε) = 475 (21 ooo) und 278 mμ (36 ooo). In ihrem Habitus ist die Absorptionskurve zu V dem des 5-Phenyl-indeno[2,1-a]indens etwas ähnlich:

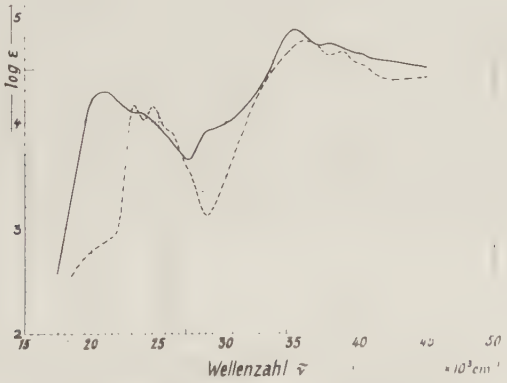


Abbildung 29 : UV-Spektrum von V im Vergleich mit 5-Phenyl-indeno[2,1-a]inden (II)

d) NMR-Spektrum

Das NMR-Spektrum von V weist ein dem 5-Phenyl-indeno[2,1-a]-inden (II) in seiner Struktur sehr ähnliches Aromatenmultiplett bei τ = 2,3 bis 3,25 auf, das aber nicht in Kern- und Phenylprotonen aufgegliedert werden kann.

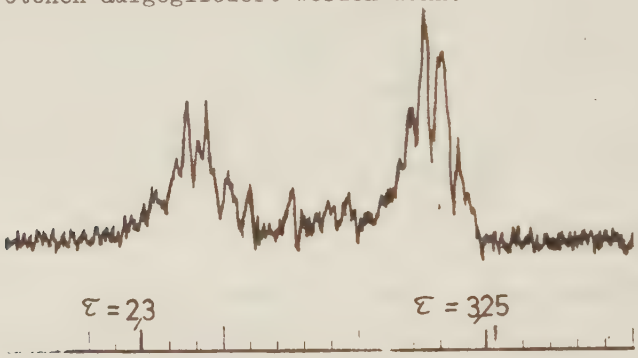


Abbildung 30 : NMR-Spektrum von V

e) ESR-Spektrum

Zur Aufnahme der ESR-Spektren wird der Kohlenwasserstoff V im Doppel-Schlenk-Rohr in absolutem Dimethoxyäthan gelöst und mit Na-Metall versetzt. Beim Schütteln färbt sich die rote Lösung unter lebhafter Reaktion des Natriums dunkel. Bringt man das Messröhrchen in den ESR-Apparat, so sieht man ein starkes, temperaturunabhängiges Signal ohne Hyperfeinstruktur mit einer Breite von 2,8 Gauß.

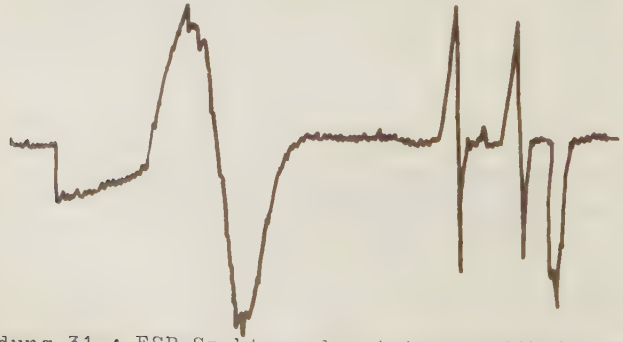


Abbildung 31 : ESR-Spektrum des Anionenradikals von V

Wird der Kohlenwasserstoff V in Nitromethan gelöst und im Schlenkrohr mit etwas $AlCl_3$ versetzt, so färbt sich die Lösung hellviolett. Bei der Messung wird ein Signal mit einer Breite von 6,o Gauß gefunden, das sich bei -58°C auf die Hälfte verringert. Wird V in Substanz oder in Lösung gemessen, so wird kein Signal gefunden.

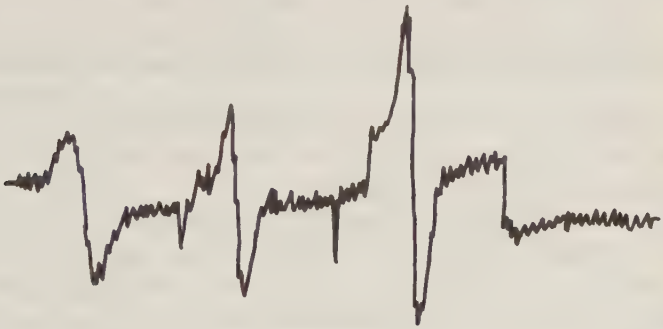


Abbildung 32 : ESR-Spektrum des Kationenradikals von V

Um bei den ESR-Spektren der beiden Radikale eine Auflösung zu erreichen wurde die Anzahl der Protonen im Kohlenwasserstoff V verkleinert, indem ein Teil der Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt wurde. Durch die Verwendung von 1,2-Bis-(pentadeutero-phenyläthinyl)-benzol (Ia) als Komplexbildner lassen sich nach Aussage des Massenspektrums im Falls von V achtzehn Protonen durch Deuterium ersetzen. Trotzdem konnte keine Aufspaltung des ESR-Signals (Abb.33) erreicht werden.

Abbildung 33 : ESR-Spektrum des Anionenradikals des 18-fach deuterierten V

f) Dipolmessung

Die Dipolmessung wurde in einer KFL-1-Messzelle eines DK-Meters in Benzol ausgeführt und ergab nach Eichung der Zelle mit Luft, Cyclohexan und Benzol für das "Rhoden" ein Dipolmoment von o,7 Debye.

2. Zur Frage der Struktur des "Rhodens" als Perylenderivat

Zu Beginn der Untersuchungen konnte "Rhoden" nur in Spuren aus den Komplexen isoliert werden. Auch machte die Reinigung große Schwierigkeiten.
Bei den isolierten, geringen Substanzmengen wurden die stoffsparenden Massen- und UV-Spektren als Reinheitskriterien durchgeführt. Überlegungen auf Grund erster Massenspektren des anfänglich gewonnenen nicht ganz reinen "Rhodens", in denen der Molekularpeak bei der doppelten Masse von I, bei $\frac{m}{e}$ = 556 auftritt und des UV-Spektrums, ließen die Vermutung zu, bei "Rhoden" könnte es sich um ein tetraphenyliertes Perylen mit dem Molekulargewicht 556 handeln.
Die Verschiebung im UV-Spektrum (Abb.31) nach längeren Wellen unter Verlust der Feinstruktur durch die Phenylsubstituenten am Perylen ließen diese Annahme zunächst zu.

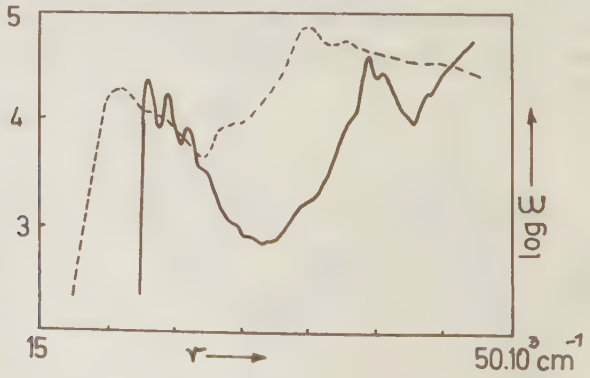
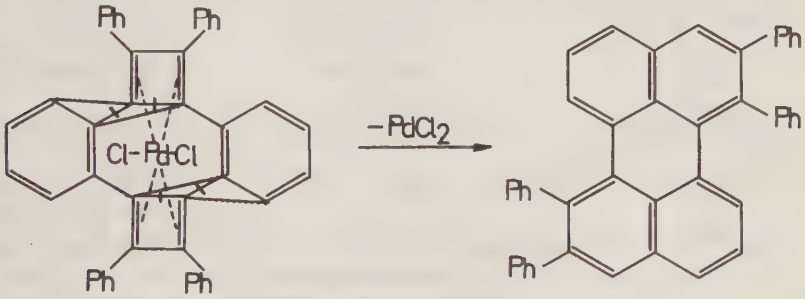


Abbildung 34 : UV-Spektrum des "Rhodens" und Perylens

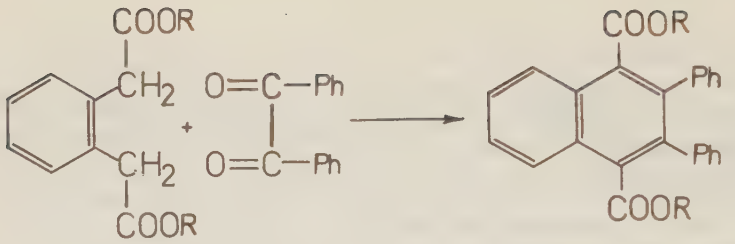
Die Verschiebung der Banden des Grundstoffes Perylen um 200 cm^{-1} nach längeren Wellen, sowie eine Verwaschung der Struktur infolge von Phenylsubstituenten können theoretisch erklärt werden.
Nach weiteren Überlegungen könnte man annehmen, daß die Bildung des Perylenderivates "Rhoden" möglicherweise aus der Struktur eines Bis-cyclobutadien-Metall-Komplexes nach dem gleichen Reaktionsmechanismus verläuft, wie ihn G. BÜCHI [36] für die photochemische Reaktion von Tolan zum 1,2,3-Triphenylazulen postulierte [+]:



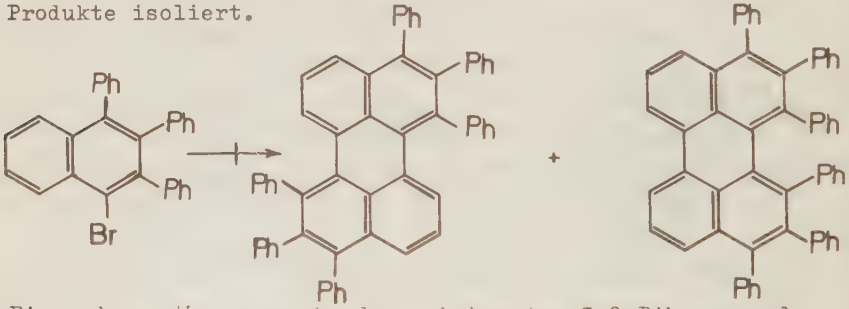
a) Darstellung von Modellsubstanzen

Es wurde daher versucht, ein mehrfach phenylsubstituiertes Perylen als Vergleichsmodell herzustellen.
In einer doppelten KNOEVENAGEL-Reaktion mit 1,2-Phenylendiessigsäureäthylester als acider Komponente und Benzil als Carbonylkomponente wurde eine Kondensation zum 2,3-Diphenylnaphthalin-dicarbonsäureester-(1,4) versucht, (um dann nach erfolgter Decarboxylierung durch Schmelzen mit $AlCl_3$ ein Tetraphenylperylen zu erhalten). Weder mit Diäthylamin als Kondensationsmittel, noch die Varianten nach COPE mit Piperidinacetat oder nach KNOEVENAGEL-DOEBNER in Pyridin hatten Erfolg:

[+] Es ist dabei jedoch zu beachten, daß Photochemie nicht mit Komplexchemie gleichzusetzen ist.

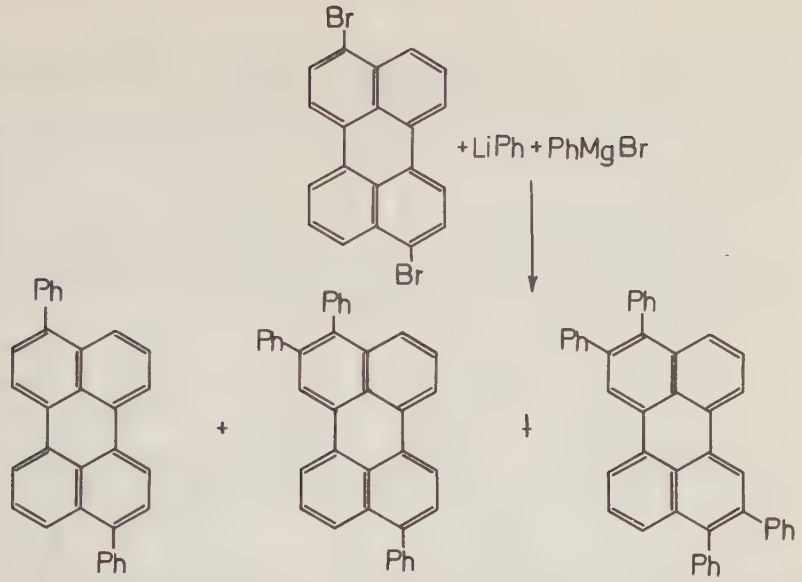


Es scheint, daß die Methylengruppen des Esters für diese Reaktion zu wenig aktiviert sind.
Ein weiterer Versuch aus 1,2,3-Triphenyl-4-brom-naphthalin über eine Friedel-Crafts-Reaktion mit $AlBr_3$ ein Hexaphenylperylen darzustellen gelang nicht. Es wurden nur polymere Produkte isoliert.



Ein anderer Weg, ausgehend vom bekannten 3,9-Dibromperylen bestand darin, in einer WITTIG-Reaktion, mit einer ätherischen Lösung von Phenyl-lithium als starkes Protonen-abspaltendes Mittel, eine Ummetallierung zu erreichen und anschließend das gebildete Perylenlithium mit Phenylbromid zu phenylieren.
Andererseits läßt sich in Konkurrenz zu dieser Reaktion allgemein in Halogenverbindungen Halogen gegen Metall austauschen. Besonders bei Brom- und Jod-Verbindungen ist die Deformierbarkeit ihrer Elektronenhülle genügend groß um eine kationische Loslösung des Halogens und den Austausch gegen Lithiummetall möglich zu machen.

Mit 3,9-Dibromperylen und Phenyllithium wird nach Aufarbeitung durch präparative Dünnschichtchromatographie ein Gemisch aus Tetra-, Tri- und Diphenylperylen erhalten. Eine Trennung in die einzelnen Komponenten gelang jedoch nicht:



Die massenspektrometrische Untersuchung ergab jeweils Molekularpeaks bei $\frac{m}{e}$ = 556 für Tetra-, $\frac{m}{e}$ = 48o für Tri- und $\frac{m}{e}$ = 4o4 für Diphenylperylen.

Ein Vergleich des UV-Spektrums des phenylierten Perylengemisches mit dem Kohlenwasserstoff "Rhoden" zeigte große Ähnlichkeit und bestärkte mich zunächst in der Vermutung, daß es sich bei "Rhoden" um 2,3,8,9- oder 2,3,4,5-Tetraphenylperylen handeln könnte.

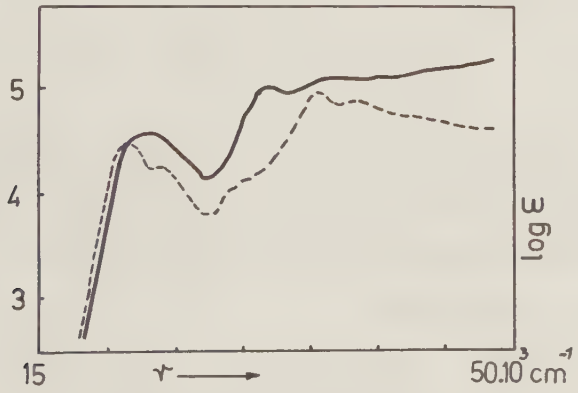


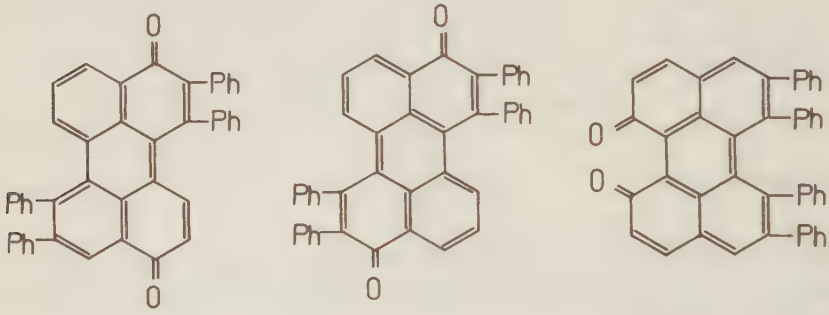
Abbildung 35 : UV-Spektrum von "Rhoden" und phenyliertes Perylen im Gemisch

Doch folgende vier Versuche waren mit einer Perylen-Struktur des "Rhodens" nicht in Einklang zu bringen:

b) Chemische Reaktionen

α) Oxidation mit CrO_3

Beim 2,3,8,9- oder 2,3,4,5-Tetraphenylperylen können folgende Chinone gebildet werden: das 1,6-, 1,7- und im ersten Fall noch das 9,1o-Chinon:



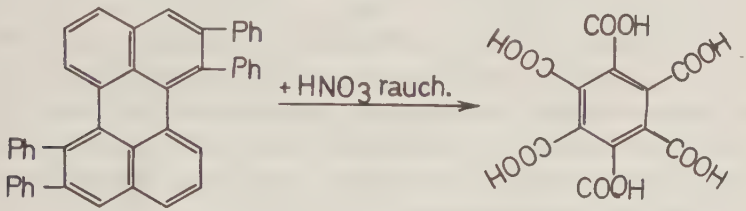
Durch direkte Oxidation mit Chromsäureanhydrid können beim Grundstoff Perylen [37)38)] nur das 1,6- und 1,7-Chinon, dagegen nicht das 9,1o-Chinon, dargestellt werden. Entsprechend sollte bei dem vermuteten Tetraphenylperylen das 1,6- und 1,7-Chinon entstehen.
"Rhoden" konnte selbst unter schärferen Bedingungen mit Chromsäure nicht zu einem Chinon oxidiert werden.
Das erhaltene graugrüne Produkt zeigt im Massen- und IR-Spektrum keine Anhaltspunkte für eine Chinonstruktur. Weiterhin ist das Produkt in Natronlauge unlöslich. Auf Grund des Massenspektrums werden vier Atome Sauerstoff aufgenommen. Auch bei der Oxidation mit MnO_2 in konzentrierter H_2SO_4 konnte keine chinoide Verbindung isoliert werden.

ß) Zinkstaubdestillation

Perylenderivate können durch eine energische Zinkstaubdestillation zum Grundkörper Perylen abgebaut werden [39)4o)]. Führt man eine Zinkstaubdestillation mit "Rhoden" durch, so kann kein Nachweis für Perylen erbracht werden.

γ) Abbau mit rauchender Salpetersäure

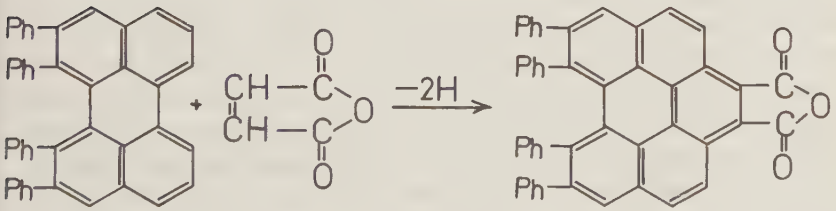
Perylenderivate können mit rauchender Salpetersäure zu Mellithsäure abgebaut werden [41]:



Beim Erhitzen von"Rhoden" im Einschlußrohr auf 250°C mit rauchender Salpetersäure konnte aber keine Mellithsäure nachgewiesen werden.

δ) Versuche der Bildung eines Maleinsäure -Adduktes

Perylenderivate, die in 3,4- bzw. 9,10-Stellung keine Substituenten tragen, sind befähigt mit Maleinsäure ein Addukt [38)42)] zu bilden. Wenn der Verbindung "Rhoden" tatsächlich die Struktur eines Tetraphenylperylen zukommen sollte, so müßte, zur Unterscheidung der beiden möglichen Strukturen, die Bildung eines Maleinsäure-Adduktes folgender Struktur nur mit 2,3,4,5-Tetraphenylperylen möglich sein:



Erhitzt man "Rhoden" und Maleinsäureanhydrid in Nitrobenzol am Rückfluß, so tritt keine Reaktion ein.
Dies bedeutet, wie auch die drei vorgehenden Versuche, daß "Rhoden" kein obiges Tetraphenylperylen sein kann.

ε) Versuch der Protonisierung und Epoxidierung [43]

Kleine Mengen "Rhoden" werden jeweils in Chloroform gelöst und mit einem Tropfen Perchlorsäure, konzentrierter Schwefelsäure und Trifluoressigsäure überschichtet und durchgeschüttelt. Es tritt bei keiner der Proben eine Farbänderung auf, die auf eine Protonenanlagerung hindeutet.

Eine Lösung von "Rhoden" in Benzol kann mit einer Mischung von H_2O_2 oder Eisessig nicht epoxidiert werden. Bei anschliessender Aufarbeitung durch präparative Dünnschichtchromatographie konnte sämtliches "Rhoden" unverändert zurückgewonnen werden.
Dies deutet daraufhin, daß ein relativ stabiles aromatisches System vorliegt, das keinen reaktionsfähigen Olefinanteil enthält, der in den Ameisensäureester überführt werden kann.

3. "Rhoden", ein Indeno-inden-derivat

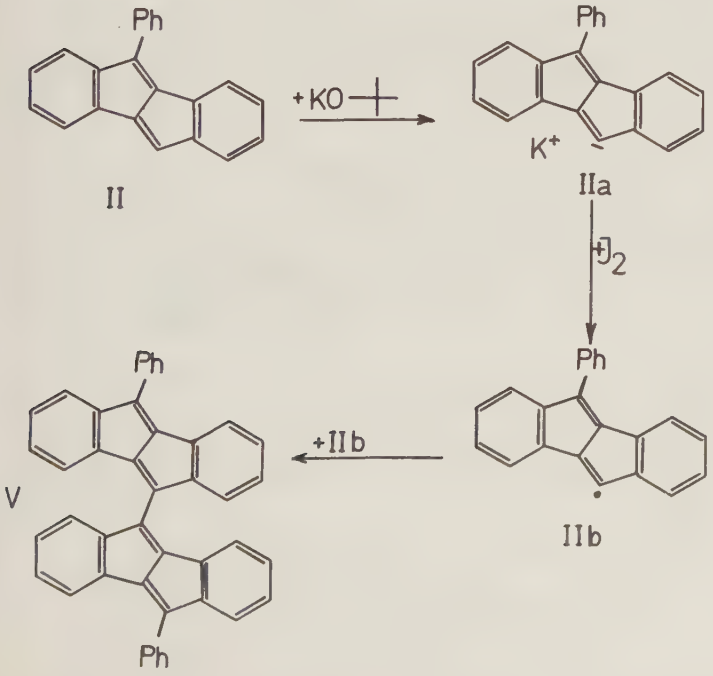
a) Dimerisierung

Die Lösung des Strukturproblems des Rhodens, das über die Komplexreaktion nur in geringer Ausbeute zugänglich ist, ergab folgende Beobachtung:
Rührt man eine Lösung von 5-Phenyl-indeno[2,1-a]inden (II) oder 5-Chlor-10-phenyl-indeno[2,1-a]inden (III) in absolutem Benzol unter reinstem Stickstoff bei Raumtemperatur mit einem Überschuß von flüssiger Na/K-Legierung so verschwindet allmählich die rote Farbe und die Reaktionsmischung wird grün. Die überschüssige Metall-Legierung wird mit Quecksilber amalgiert und so von der Benzollösung abgetrennt. Bei Zutritt von Luft wird die grüne Lösung rot. Die Aufarbeitung durch Säulenchromatographie ergibt "Rhoden" und polymere Verbindungen, die nicht getrennt werden können.

Eine weit bessere Ausbeute (68 - 7o %) liefert die Reaktion mit Kalium-tert.-butylat und Jod [44] bzw. Luftsauerstoff. 5-Phenyl-indeno[2,1-a]inden wird in Benzol gelöst und mit Kalium-tert.-butylat eine Stunde gerührt wobei die Lösung schon nach fünf Minuten grün wird. Dann wird ein Mol Jod pro Mol Indeno-inden zugegeben, nochmals gerührt und über eine Al_2O_3-Säule chromatographiert.

Führt man obige Reaktion statt mit Jod mit Luftsauerstoff durch, so erhält man nur eine Ausbeute von 52 - 6o % an "Rhoden" und eine gelbe Verbindung, die nicht rein isoliert wurde.

Ich nehme an, daß der erste Schritt der Reaktion in der Bildung eines grün gefärbten Alkalimetallsalzes (IIa) des nun 18 π-Elektronen (4n + 2) π umfassenden Systems besteht, das durch Jod oder Luftsauerstoff monovalent zu einem intermediären Radikal IIb oxidiert wird, dessen sofortige Dimerisierung den neuen dunkelroten Kohlenwasserstoff V liefert:



der somit als 5,5'-Diphenyl-bis-indeno[2,1-a]indenyl-(1o,1o') zu formulieren ist.
Mit dieser Formulierung steht auch das UV-Spektrum und die übrigen experimentellen Befunde in guter Übereinstimmung.

Die Bildung von V bei der Zersetzung des $PdCl_2$-Komplexes oder der Selbstzersetzung des $PtCl_4$-Komplexes von I verläuft auch dann, wenn unter Stickstoff aufgearbeitet wird. Wahrscheinlich dehydrieren Palladium oder Platin einen geringen Teil des primär gebildeten II zu V .

Die Dimerisierungsreaktion von II zu V ist nur bei Monophenyl-indeno[2,1-a]inden möglich. Das Indeno[2,1-a]inden selbst polymerisiert unter analogen Bedingungen, während verständlicherweise das Diphenyl-indeno[2,1-a]inden keine Dimerisierung eingehen kann.

b) Hydrierung

Die Hydrierung von V mit Pd/Kohle/H_2 verläuft unter Aufnahme von drei Mol Wasserstoff, entsprechend den drei Doppelbindungen in obiger Formulierung. Nach vier bis sechs Stunden, je nach dem Mengenverhältnis des eingesetzten Katalysators zur hydrierenden Substanz, wird die Hydrierung abgebrochen.

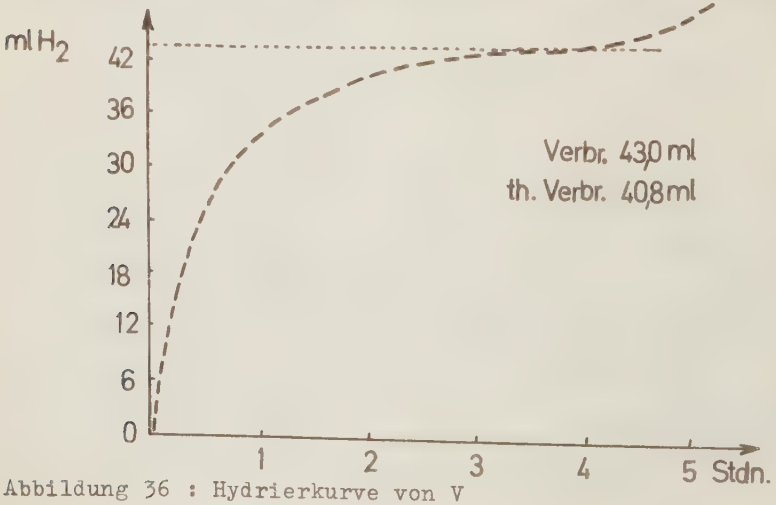


Abbildung 36 : Hydrierkurve von V

Nach der Steigung der aufgezeichneten Hydrierkurve ist der Katalysator ausreichend spezifisch, der Endpunkt gut zu erkennen und die Hydriergeschwindigkeit genügend rasch und proportional der Konzentration des Ausgangsstoffes. Das Einsetzen von Folgereaktionen, wahrscheinlich von Kernhydrierungen [45] ist für den weiteren Anstieg der Kurve verantwortlich.

Durch präparative Dünnschichtchromatographie und anschliessender rascher Säulenchromatographie an Al_2O_3 lassen sich in 86 %iger Ausbeute als Hauptprodukt eine farblose Substanz (VI) mit der Masse 554 + 6 H = 560 isolieren, die beim Umkristallisieren als farblose Blättchen aus der Lösung ausfällt, die sich jedoch beim Stehenlassen an der Luft bräunlich-gelb verfärben. Als Nebenprodukt treten fünf weitere Substanzen mit den Massen (geordnet in abnehmender Häufigkeit) $\frac{m}{e}$ = 566 , 558 , 554 , 558 und 562 auf.

Bei der Schmelzpunktbestimmung von VI tritt beim Erhitzen eine Gelbfärbung auf. Ab 160°C färben sich die Kristalle rot und sintern zwischen 275 - 285°C.

Pyrolysiert man eine größere Menge hydriertes Rhoden unter Einwirkung des Luftsauerstoffs bei 300°C, so erhält man 68 % Rhoden neben 13 % 5-Phenyl-indeno[2,1-a]inden und 15 % polymeren, nicht trennbaren Stoffen. Es findet folglich bei dem größten Teil der hydrierten Substanz Rückbildung zum Ausgangsaromaten und bei einem kleinen Teil (13 %) pyrogene, dehydrierende Spaltung in das monomere Monophenyl-indeno-[2,1-a]inden (II) statt, wie durch Vergleiche der üblichen Spektren, sowie durch den Mischschmelzpunkt nachgewiesen werden konnte.

Das IR-Spektrum von VI zeigt aliphatische CH-Schwingungen bei 2 900 cm^{-1}. Die aromatische Gerüstschwingungsbanden zwischen 1600 und 1450 cm^{-1} sind offenbar durch die Aufhebung des Indeno-inden-Systems voll ausgebildet und nicht mehr verschoben.

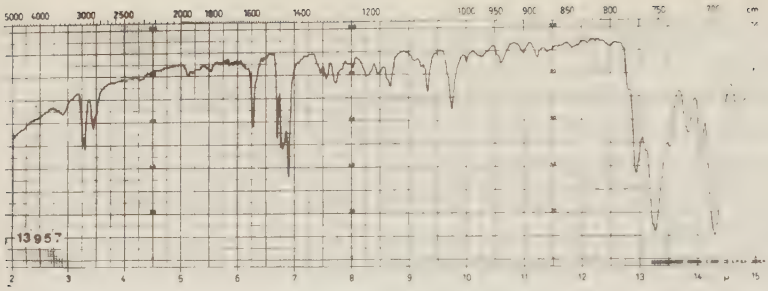


Abbildung 37 : IR-Spektrum von VI

Das NMR-Spektrum von VI zeigt ein Aromatenmultiplett bei τ = 2,2 bis 3,4 und ein Multiplett bei τ = 5 bis 5,8 , das den aliphatischen Fünfringprotonen zugeordnet werden kann. Die Integration der beiden Multipletts ergibt ein Protonenverhältnis von $H_{arom.} : H_{aliph.} = 26 : 6$.

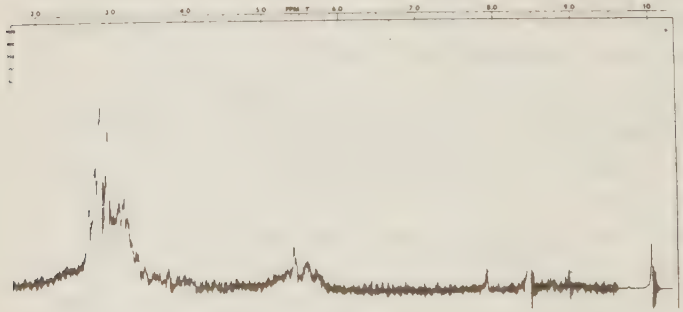
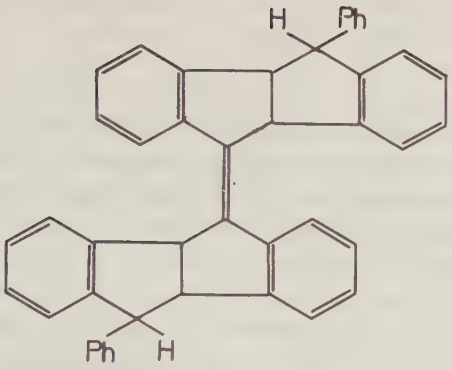


Abbildung 38 : NMR-Spektrum von VI

Im Massenspektrum von VI findet man neben dem Hauptpeak bei $\frac{m}{e}$ = 560 Fragmentpeaks bei $\frac{m}{e}$ = 281 , 280 , 279 und 203 , deren Deutung nicht sicher möglich ist.
Für das hydrierte "Rhoden" ergibt sich hiernach als wahrscheinliche Konstitution die eines 5,5'-Diphenyl-bis-(5,5a,4a)-trihydro-indenyl-(1o,1o'):



VI

VI kann als substituiertes Stilbenderivat betrachtet werden. Ob es sich dabei um die trans-Form, wie hier formuliert, oder die cis-Form handelt, kann noch nicht entschieden werden.

c) Bromierung [44)]

Bei der Bromierung von "Rhoden" in Chloroform werden entsprechend der Hydrierung sechs Bromatome aufgenommen.

Das Massenspektrum dieses Hexabrom"rhodens" zeigt einen Molekularpeak bei 1o34 mit der Isotopenverteilung der Bromatome. Außerdem findet man im Spektrum noch periodisch wiederkehrende Fragmentpeaks bei $\frac{m}{e}$ = 954 , 874 , 794 , 714 , 634 und 554 , die durch Abspaltung der Bromatome entstehen.

Nach NMR-Spektrum und Analyse besitzt das bromierte "Rhoden" wie VI die Struktur eines Stilbens.

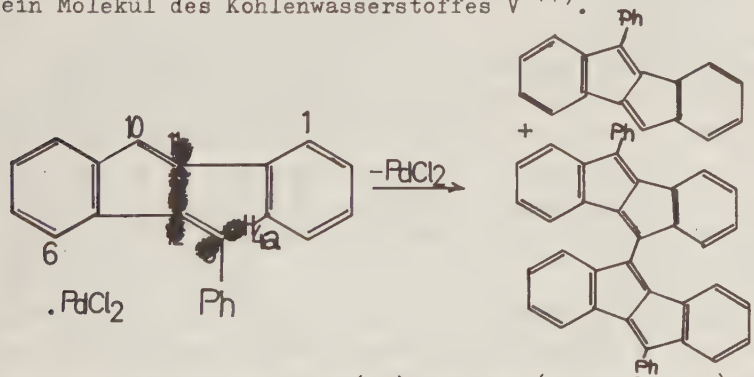
4. Diskussion der physikalischen und chemischen Eigenschaften des "Rhodens" mit der ermittelten Struktur als Bis-indeno-inden

Mit der auf chemischem Wege, insbesondere durch die oxidative Dimerisierungsreaktion aus dem Indeno-inden II ermittelten Struktur des "Rhodens" als Bis-indeno-inden, stehen auch die physikalischen Ergebnisse des hydrierten und bromierten "Rhodens" im Einklang.
Die Überlegungen der Bildungsweise des "Rhodens" aus der auf Seite 43 formulierten Komplexstruktur nach dem BÜCHI-Mechanismus besitzen keine Richtigkeit, wenn auch die Ähnlichkeit der UV-Spektren des "Rhodens" mit phenyliertem Perylen verblüffend und irritierend ist.
Die weiteren physikalischen Untersuchungen konnten zur endgültigen Strukturbestätigung herangezogen werden.
Der durch Hochauflösung im Massenspektrometer exakt bestimmte Massenpeak, sowie die durch Phenylabspaltung entstandenen Fragmentpeaks sprechen für die formulierte Bis-indeno-inden-Struktur.
Das IR-Spektrum des "Rhodens" gleicht in seinen Grundzügen dem Spektrum des monomeren II und das UV-Spektrum zeigt gegenüber dem von II eine bathochrome Verschiebung unter Verlust der Feinstruktur infolge der Kopplung mit einem zweiten Molekül.

Im NMR-Spektrum findet sich im Vergleich zu II im aromatischen Bereich wieder das breite, nicht auflösbare Multiplett, jedoch nicht mehr das Singulett des Pentalen-Protons, das bei der Dimerisierung abgespalten wird.
Das schwache Dipolmoment läßt sich gleichfalls mit der Bis-indeno-inden-Struktur des "Rhodens" vereinbaren.

IX. Mechanismus der Indeno-inden-Bildung

Das Komplexmodell von Seite 24 kann als wahrscheinlichste Struktur für den Palladium-Komplex (1) angenommen werden. Die "Prä-Indeno-inden"-Struktur kann im Komplex schon durch die Verknüpfung der C-Atome 11 und 12 (unter Schließung des Fünfringes zum Diphenylfulven-Komplex) sowie der Kohlenstoffatome 5 und 4a, (unter Wanderung des C_{4a}-Wasserstoffs nach C_{10}) vollständig oder auch nur zum Teil ausgebildet sein. Eine definitive Entscheidung kann jedoch nicht getroffen werden. Unter Abspaltung des Komplexmetallchlorides +) bilden sich dann zwei Moleküle des Kohlenwasserstoffes II oder durch die mit der Protonenwanderung konkurrierende Radikaldimerisation ein Molekül des Kohlenwasserstoffes V ++).



Aus dem instabilen Platin(IV)-Komplex (siehe S. 25) wäre dieselbe Deutung der Indeno-inden-Bildung möglich.
Die Bildung von III und IV stelle ich mir durch Chlorierung von II in der 1o-Stellung bzw. Addition von Chlor an das konjugierte System vor. Die Chlorierung kann innerhalb der Schwermetallkomplexe oder nach deren Zersetzung durch das Schwermetallsalz (z.B. $AuCl_3$) in sekundärer Reaktion erfolgen, da

---

+) Die Entstehung des durchkonjugierten Indeno-inden-Systems dürfte diese Reaktion begünstigen.

++) dessen Bildung z.T. vielleicht auch unter oxidativer Abspaltung von einem H-Atom pro Moleküleinheit durch das Oxidans $PdCl_2$ durchaus plausibel aus II erklärt werden kann.

II mittels $SOCl_2$ und $AuCl_3$ in III überführt werden kann, das auch aus IV durch Abspaltung von HCl entsteht.

X. Zusammenfassung

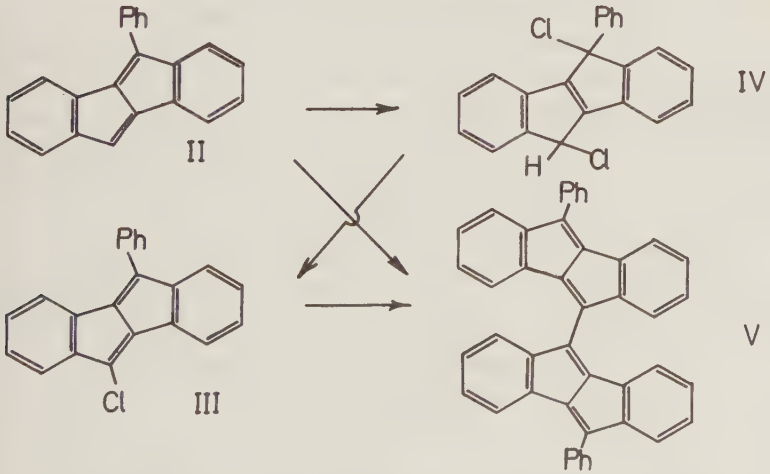
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Komplexchemie des 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzols, das mit $PdCl_2$ relativ stabile und mit $PtCl_4$, $HgCl_2$, AuCl, $AuCl_3$ und $HAuCl_4$ unbeständige Komplexe bildet.
Auf Grund von Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmungen ergibt sich für den Palladiumkomplex (1) die Summenformel $C_{44}H_{28}PdCl_2$.
Aus den Befunden der IR- und NMR-Spektroskopie, sowie der übrigen physikalischen Methoden und aus chemischen Versuchen zur Strukturermittlung im Zusammenhang mit den analytischen Daten und Rückschlüssen aus dem Entstehungsmechanismus, der bei der chemischen Komplexzersetzung sich bildenden, isolierbaren Zerfallsprodukten, läßt sich für diesen Komplex ein Strukturmodell eines Diphenylfulven-π-Komplexes postulieren.

Im Massenspektrum kann bei niedrigen Feldstärken der metallfreie, aus zwei Molekülen 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol gebildete, organische Ligand $C_{44}H_{28}$ bei der Zersetzung des Palladiumkomplexes (1) nachgewiesen werden. Ein chemischer Strukturbeweis für dieses intermediär auftretende Zwischenprodukt läßt sich jedoch nicht führen, da nur die Kohlenwasserstoffe II bis V als Folgeprodukte isoliert werden können:

$$\underset{(1)}{C_{44}H_{28}\cdot PdCl_2} \xrightarrow{-PdCl_2} \left[C_{44}H_{28}\right] \longrightarrow \underset{(C_{22}H_{14})}{II} + \underset{(C_{22}H_{13}Cl)}{III} + \underset{(C_{22}H_{14}Cl_2)}{IV} + (C_4$$

Beim Selbstzerfall der Platin-, Quecksilber- und Gold-Komplexe, sowie bei der Zersetzung des Palladiumkomplexes (1) mit Dimethylformamid wird das Metallhalogenid zum Metall reduziert, während bei der Zersetzung von (1) mit Pyridin oder Triphenylphosphin neue, stabilere Komplexe mit dem Metallhalogenid gebildet werden, sonst aber aus sämtlichen oben angeführten Komplexen dieselben Verbindungen II bis V isoliert werden, die sich formal von einem oder zwei Molekülen 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol ableiten und als gemeinsames Grundgerüst das Indeno-inden-System enthalten.

Im Einzelnen erweisen sich die Verbindungen nach erfolgter physikalischer und chemischer Strukturaufklärung als die monomeren 5-Phenyl-indeno[2,1-a]inden (II), 5-Phenyl-10-chlor-indeno[2,1-a]inden (III), 5-Phenyl-5,10-dichlor-5,10-dihydro-indeno[2,1-a]inden (IV) und das dimere 5,5'-Diphenyl-bis[2,1-a]indenyl-(10,10')inden (V) :



Das dimere Indeno-inden V ist auch durch eine radikalische, oxidative Dimerisation aus den monomeren Kohlenwasserstoffen II und III in 70 %iger Ausbeute zugänglich. Weiterhin kann II durch eine Chlorierung über die Verbindung IV in das Indeno-inden III überführt werden.

Unsymmetrisch substituierte Indeno-indene sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Hier gelang es zum ersten Mal unsymmetrische, ein- und zweifach substituierte Indeno-indene über Übergangsmetall-Komplexe in Ausbeuten bis zu 86 % darzustellen und ihre Strukturen aufzuklären, sowie den wahrscheinlichen Reaktionsablauf ihrer Bildungsweise aus dem Diphenylfulven-Komplexmodell darzulegen.

B. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeines

Zu den physikalischen Messungen wurden folgende Geräte benutzt:
UV-Zeiss-Spektralphotometer PMQ 2, IR: Perkin-Elmer 221, NMR: Varian HR 6o und A 6o, Massenspektrometer: GEC-AEI MS 9 und LKB-9ooo, Dipolmessung: WTW-Gerät mit DEL 1 Meßzelle, ESR: Varian (1oo KHz Feldmodulation).

II. Darstellung und Reinigung der Komplexe

1. Palladium-Komplex (1) bzw. (1a)

a) Zu 2g (7,2 mmol) I [10] in 3o ml absol. Benzol bzw. Perdeuterobenzol wird 1 g (5,6 mmol) Palladium(II)-chlorid gegeben. Man schüttelt 5 Tage unter N_2 und filtriert vom nicht umgesetzten $PdCl_2$ ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man den Komplex (1) als feinkristalline rote Verbindung.
Schmp.: 3o5°C (Zers.); Ausbeute fast quantitativ.

$C_{44}H_{28}Cl_2Pd$	Ber.	C 71,91	H 3,84	Cl 9,69	Pd 14,54
(MG: 734,o)	Gef.	71,42	4,21	9,39	15,13

Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen ergaben in Benzol und Dioxan folgende Werte:

657 (Dioxan)
698
7o2
2o57 : 3 = 686 (Mittelwert)

Den Deutero-Komplex (2a) erhält man analog, aber mit Ia als Diacetylen-Komponente anstelle von I .

b) 1,5 g (3,75 mmol) Dibenzonitril/Palladium(II)-chlorid-Komplex [12] in 1o ml Benzol werden mit 3 g (1o,8 mmol) I kurz aufgekocht. Man gießt 3 ml Benzol hinzu und rührt 2o Minuten. Nach 12 Stunden werden die Kristalle abgesaugt und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Die Substanz ist identisch mit nach 1a hergestelltem (1).

2. Platin(IV)-Komplex

Beim Schütteln einer benzol. Lösung von 2 g (7,2 mmol) I mit o,9 g (3 mmol) $PtCl_4$ unter Stickstoff färbt sich das Gemisch nach wenigen Minuten tiefrot. Nach einem Tag hat sich I vollständig umgesetzt. (Es gelingt jedoch nicht, den Komplex zu isolieren, sondern man gewinnt nach der Auftrennung an Al_2O_3 in 86 % Ausbeute die Verbindung II vom Schmp.: 146-147°C).

3. Palladium-Komplexe (2), (3), (4) und (5)

Analog der Darstellung von (1) wird I mit Palladium(II)-chlorid in absol. Methanol umgesetzt. Man erhält dunkelrote Nadeln vom Schmp.: 214°C ; Ausbeute fast quantitativ.

$C_{45}H_{32}O \cdot PdCl_2$	Ber.: C 7o,5	H 4,2	Cl 9,3	Pd 13,9	OCH_3 4,1
(MG: 766,o)	Gef.: 69,5	4,2	11,6	13,7	4,1

Mit Ia als Diacetylenkomponente erhält man entsprechend den Komplex(2a).
Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen ergeben in Benzol und Dioxan folgende Werte:

675
692 (Dioxan)
721
2o88 : 3 = 696 (Mittelwert)

Reversible Umwandlung des Palladiumkomplexes (2) in (1):
1,5 g des Komplexes (2) werden in 5o ml absol. Benzol gelöst. In diese Lösung wird eine 1/2 Stunde ein trockener Chlorwasserstoff-Strom eingeleitet. Dabei erwärmt sich die Reaktionslösung . Man zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer zur Trockene ab und löst den Rückstand in ca. 1o ml heißem absol. CH_2Cl_2. Bei Zugabe von 2o ml n-Pentan fällt (1) feinkristallin aus. Diese Reaktion ist reversibel und fast quantitativ.

Bei Verwendung von n-Butanol oder tert.-Butanol als Lösungsmittel erhält man die Komplexe (3) und (4), für die keine stöchiometrische Formel aufgestellt werden kann.

Komplex in n-Butanol (3)
Schmp.: 192-194°C Gef.: C 76,77 H 4,83 C 14,65 Pd 12,o8

Komplex in tert.-Butanol (4)
Schmp.: 238-242°C Gef.: C 79,75 H 5,o6 C 13,74 Pd 9,25

4. Goldkomplexe

Beim Schütteln einer benzol. Lösung von 2 g (7,2 mmol) I mit 9,3 g (4 mmol) Gold(I)-chlorid [11], 1,2 g (4 mmol) Gold(III)-chlorid [11] oder 1,35 g (4 mmol) Chlorogoldsäure unter Stickstoff bei Raumtemperatur färbt sich das Gemisch nach wenigen Minuten tiefrot. Nach 2o Stunden hat sich I vollständig umgesetzt. Elementares Gold schlägt sich zum Teil als schöner Spiegel an der Gefäßwand nieder, die restliche Menge wird nach dem Filtrieren als feines Pulver auf dem Filter erhalten.
Die Goldkomplexe können nicht isoliert werden, man erhält sofort neben z.T. polymeren Anteilen, die Zersetzungsprodukte II, III, IV und V .

5. Quecksilber-Komplex

Die Darstellung des Quecksilber-Komplexes weicht von obiger allgemeiner Darstellungsmethode ab. Quecksilber(II)-chlorid reagiert bei Raumtemperatur mit I nur sehr langsam, so daß man diesen ebenfalls nur sehr unbeständigen Komplex in siedendem absol. Benzol darstellt. Auch hier ist eine Isolierung nicht möglich, man erhält die Zersetzungsprodukte wie oben.

6. Nickelcarbonyl-Komplex

1,95 g (7 mmol) I werden mit o,86 g (5 mmol) Nickeltetracarbonyl in 1oo ml Benzol am Rückfluß erhitzt bis die grüne Farbe der Lösung verschwunden ist. Aus der Lösung wird mit n-Pentan der gebildete Komplex ausgefällt, für den keine stöchiometrische Formel aufgestellt werden kann.

Komplex mit $Ni(Co)_4$

Schmp.: 34o-346°C Gef.: C 79,26 H 4,7o Cl 17,18 Ni 7,18

Analog erhält man mit 1,o g (5 mmol) Eisenpentacarbonyl oder 2,5 g (5 mmol) Eisentetracarbonyl zwei Eisencarbonyl-Komplexe mit I.

7. Versuch einer Reaktion von I mit SO_2Cl_2

Zu 2,8 g (1o mmol) I und einer Spur Jod, gelöst in 5o ml Petroläther (5o/8o) werden bei -4o°/2o°C 1,4 g (1o mmol) Thionylchlorid gegeben. Es trat keine Reaktion ein.
Mit folgenden Metallsalzen wurde eine Komplexbildung mit I versucht, aber nicht erreicht: Hg_2Cl_2, $Hg_2(OAc)_2$, $RuCl_3$, $IrCl_3$ lösl., $IrCl_3$ unlösl., $RhCl_3$, $RhCl_3 \cdot 4\ H_2O$, OsO_4, $MnCl_2$, $NiCl_2$, $NiCl_2 \cdot 4\ H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$, $CoCl_2$, $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ und CoJ_2.

8. Reinigung der Komplexe

Man verfährt allgemein so, daß man die Reaktionslösung vom überschüssigen Metallsalz über ein quantitatives Papierfilter abfiltriert, die Komplexlösung einengt und anschließend mit Methylenchlorid versetzt. In der Siedehitze wird der Komplex mit n-Pentan ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Wie in Kapitel IV,1 gezeigt wird, sind die Komplexe zum Teil relativ unbeständig, spalten bei Raumtemperatur Chlor und Komplexmetall ab und bilden Metall-freie rote, rotbraune und gelbe Zersetzungsprodukte.
Als weitere Reinigungsmethode wurde der säulen- und dünnschichtchromatische Lauf an Al_2O_3/WOELM bzw. SiO_2/MERCK untersucht. Mit polaren Laufmitteln konnte keine Trennung und mit weniger polaren keine Wanderung erzielt werden.

Mit dem neu entwickelten lipophil-hydrophilen Typ Sephadex LH-2o erweitert sich der Anwendungsbereich der Gelfiltration auch auf organische Lösungsmittel wie Alkohol, Äther Formamide und Chloroform, wobei Chloroform beim Reinigungsschritt durch Gelfiltration das beste Quellungs-, Komplexlösungs- und Extraktionsmittel darstellt. Da die Trennung den molekularen Größenverhältnissen entspricht, wird bei Anwendung der Gelfiltration auf den Palladium-Komplex (1) der Komplex als erster eluiert. Dieser kann präparativ von den übrigen Verunreinigungen wie $PdCl_2$, metallischem Palladium und den Zerfallsprodukten abgetrennt werden.

III. Zersetzung der isolierten Komplexe

1. Chlorabspaltung aus (1) und (2)

Jeweils 65o mg (1) oder (2) werden in 15o ml Benzol gelöst oder in 15o ml dest. Wasser suspendiert. Man gibt 5o mg frisch hergestelltes aktives Silberpulver [46] hinzu, rührt 6 Stunden bei 6o°C unter Stickstoff, filtriert Silberchlorid und überschüssiges Ag ab und löst AgCl mit 1o % $(NH_4)_2CO_3$-lösung heraus. Mit o,1 n KJ wird die abgespaltene Menge Chlor indirekt bestimmt. Aus(1) bzw.(2)erhält man 27 bzw. 24 mg (43 bzw. 4o %) Chlor.

2. UV-Bestrahlung des Komplexes (1)

Eine 1 % Lösung des Komplexes (1) in Benzol wird unter N_2 mit einer Quarzlampe (S 81-Hanau) mit Glaskühler bestrahlt. Nach 4 Tagen konnten noch 95 % des eingesetzten Komplexes zurückgewonnen werden.

3. Zersetzung von (1) bzw. (1a) mit TPP

900 mg (1,3 mmol) Komplex (1) oder (1a) werden mit 900 mg (3,4 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml Benzol 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten filtriert man vom Triphenylphosphin-Palladium-Komplex ab und entfernt das Benzol im Vakuum. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von Zersetzungsprodukten des Komplexes und überschüssigem Triphenylphosphin.

4. Zersetzung in Pyridin

Man löst 734 mg (1 mmol) Komplex (1) oder (1a) in 20 ml Pyridin und erhitzt 4 Stunden am Rückfluß. Man läßt erkalten und filtriert vom ausgefallenen Pyridin·$PdCl_2$-Komplex ab.

5. Reaktion von (1) bzw. (1a) mit DMF

Man löst 900 mg (1,3 mmol) Komplex (1) oder (1a) in 10 ml Dimethylformamid, hält 2 Stunden bei 120°C und trennt die noch warme Reaktionsmischung vom abgeschiedenen Palladium. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein dunkelroter Rückstand zurück der noch das gesamte, vorher im Komplex gebundene Chlor enthält.

IV. Isolierung der Zersetzungsprodukte

1. Isolierung von II, III, IV und V

Der Rückstand aus den Zersetzungsreaktionen (Kap.III,3-5) wird auf eine mit Al_2O_3 (Akt.II) gefüllte Säule mit Petroläther (50-70°C) Benzol/Chloroform im Verhältnis (1:1:1) aufgetragen und dann mit den gleichen Lösungsmitteln im

Verhältnis 1oo:5o:5 eluiert. II bzw. IIa läßt sich aus dem Komplex(1)bzw.(2a)von einer rotbraunen und drei roten Verbindungen abtrennen und isolieren. II kristallisiert aus Petroläther (5o-7o°C) in rotbraunen Nadelbüscheln oder in rotvioletten Spießen aus.
Zur weiteren Rein-Isolierung werden die über die Säule vorgereinigten Fraktionen dünnschichtchromatographisch an Kieselgel G_{F254} (Merck) aufgetrennt. Man erhält die Verbindungen III, IV und V .
III kristallisiert aus Petroläther (5o-7o°C) in orangeroten Nadeln. IV kristallisiert aus Alkohol/Petroläther in gelben Kristallen. V kristallisiert aus Chloroform/Alkohol in fast schwarzen Kristallen mit grünem Oberflächenglanz.

Tabelle 5

KW-Nr.		MG ber.	Schmp.	Analysen
III	$C_{22}H_{13}Cl$	(312,6)	131-136°	Ber.:C 84,62 H 4,17 Cl 11,2o Gef.:C 84,57 H 4,11 Cl 11,31
IV	$C_{22}H_{14}Cl_2$	(349,o)	116-117°	Ber.:C 75,86 H 4,o2 Cl 2o,12 Gef.:C 75,88 H 4,16 Cl 2o,16
V	$C_{44}H_{26}$	(554,2)	285-286°	Ber.:C 95,31 H 4,69 Gef.:C 95,o9 H 4,86

V. Chemische Reaktionen von II

1. Hydrierung

3o,2 mg II werden in 4 ml Benzol und 16 ml Methanol mit Pt/H_2 hydriert. Nach 2o Minuten entfärbt sich die rote Lösung. Es wurden 5,4 ml (ber. 5,45 ml) H_2 (entspr. zwei Doppelbindungen) verbraucht. Man destilliert das Lösungsmittelgemisch ab und reinigt den Rückstand dünnschichtchromatographisch an Kieselgel (Merck). Das gereinigte Hydrierungsprodukt zeigt im Massenspektrum eine um 4 Einheiten höhere Masse ($\frac{m}{e}$ = 282).

$C_{44}H_{32}$ Schmp.: 2oo°C (Zers.) Ber.: C 94,27 H 5,77
(MG: 56o,3) Gef.: C 93,64 H 5,84

2. Synthese von II

5-Phenyl-indeno[2,1-a]inden (VII).

a) 1o-Oxo-5-hydroxy-5-phenyl-4b,5,9b,1o-tetrahydro-indeno-[2,1-a]inden (IX)

Bei Raumtemperatur werden 4,72 g (o,o2 Mol) 5,1o-Dioxo-4b,5,9b,1o-tetrahydro-indeno[2,1-a]inden[35] in 2oo ml Benzol im Verlauf von 4o Minuten mit 4o ml einer ätherischen (o,5 Mol) C_6H_5MgBr-Lösung versetzt. Man kocht 3o Minuten unter Rückfluß, hydrolysiert mit wässriger NH_4Cl, extrahiert mehrere Male mit Äther, trocknet die organische Phase und erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen halbkristallinen Rückstand, der an SiO_2 mit Chloroform chromatographiert wird. 2,o g (31 %) farbloses IX vom Schmp.: 173-174°C (aus Benzol/Petroläther).

b) 5,1o-Dihydroxy-5-phenyl-4b,5,9b,1o-tetrahydro-indeno-[2,1-a]inden (X)

Die benzolische Lösung von 1,2 g IX wird in eine siedende Suspension von o,5 g $LiAlH_4$ in Äther getropft. Man läßt eine Stunde sieden und hydrolysiert mit Wasser + 2n HCl. Nach mehrmaligem Ausäthern werden die organischen Phasen gesammelt und vom Lösungsmittel befreit. Es verbleiben 1,2 g farbloses, öliges X, dessen IR-Spektrum keine C=O-Bande zeigt. Für die Dehydratisierung ist keine weitere Reinigung erforderlich.

c) Darstellung von II

Zu 1,1 g X in 1o ml trockenem Pyridin gibt man langsam 1 g $POCl_3$ hält vier Stunden bei 1oo°C, wobei der Kolbeninhalt eine rötliche Farbe annimmt, entfernt die flüchtigen Bestandteile im Vakuum und schüttelt den Rückstand 3o Minuten mit Eis/Wasser. Anschließend extrahiert man die wässrige Suspension mehrmals mit Benzol, trennt die organische Phase ab und wäscht sie mit verdünnter Salzsäure, $NaHCO_3$-Lösung und Wasser. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen roten Rückstand, der aus Petroläther umkristallisiert wird. Dunkelrote Nadeln (II) vom Schmp.: 146-147°C;
Ausbeute 2oo mg (23 %).

$C_{22}H_{14}$ Ber.: C 93,57 % H 6,43 %
(MG: 278,1) Gef.: C 93,58 % H 6,53 %

3. Halogenierung von II zu III, IIIa und IV

a) Mit $SOCl_2$

o,14 g (o,5 mmol) II werden in Benzol gelöst und mit o,24 g (2 mmol) $SOCl_2$ innerhalb von vier Stunden bei Siedetemperatur chloriert. Nach präp. Dünnschichtchromatographie erhält man o,o67 g III (43 % d.Th.). Umkristallisieren aus Petroläther. Schmp.: 134-136°C

$C_{22}H_{13}Cl$ Ber.: C 84,62 % H 4,17 % Cl 11,2o %
(MG: 312,6) Gef.: C 84,57 % H 4,11 % Cl 11,31 %

b) Mit $AuCl_3$

o,14 g (o,5 mmol) II werden in Benzol gelöst und mit o,9 g (3 mmol) Gold(III)-chlorid bei Siedetemperatur innerhalb von sechs Stunden chloriert. Nach Aufarbeitung durch präparative Dünnschichtchromatographie erhält man o,o4 g III (25 % d.Th.).

c) Mit Chlorgas

o,14 g (o,5 mmol) II werden in 8o ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst im Chlorstrom bei 5o°C innerhalb von 15 Minuten chloriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Alkohol/Petroläther (5o-7o°C) umkristallisiert. Man erhält nach präparativer Dünnschichtchromatographie blaßgelbe Blättchen, die jedoch spontan Salzsäure abspalten und in III übergehen.

d) Bromierung von II zu IIIa und IVa

o,2 g II werden in 3o ml Chloroform gelöst und mit o,12 g Brom in 1o ml Chloroform innerhalb 3o Minuten bromiert. Die ursprünglich rotbraune Lösung wird im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der Rückstand bläht sich dabei auf. Man erhält nach präparativer Dünnschichtchromatographie an SiO_2 o,2 g IVa, das jedoch beim Liegenlassen spontan HBr abspaltet un in IIIa übergeht.

IIIa $C_{22}H_{13}Br$ (MG: 357,o) Schmp.:127-13o° Ber.: C 73,95 H 3,64 Br 22,39 Gef.:

IVa $C_{22}H_{14}Br_2$ (MG: 437,9) Öl Ber.: C 6o,27 H 3,2o Br 36,53 Gef.: C 59,68 H 3,41 Br 37,48

4. Phenylierung von III mit Phenyllithium

o,2 g (o,5 mmol) III werden in 2o ml absol. Benzol gelöst und mit o,17 g (2 mmol) Phenyllithium in 5 ml absol. Benzol innerhalb von 4 Stunden unter Stickstoff bei 6o°C umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit 3o ml Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Durch präparative Dünnschichtchromatographie an SiO_2/Merck erhält man o,o9 g 5,1o-Diphenyl-indeno[2,1-a]inden vom Schmp.: 259-26o°C (46 % d.Th.). Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe 259°C.

5. Dimerisierung von II und III zu V

a) Mit Na/K-Legierung

48 mg II in 5o ml absol. Benzol gelöst, werden mit o,5 g flüssiger Na/K-Legierung versetzt. Man rührt so lange, bis die unter N_2 stehende Lösung grün ist und rührt dann zwei Stunden an der Luft; dabei färbt sich die Lösung tiefrot. Man filtriert ab, hydrolysiert mit 1o ml Methanol, verdünnt mit 2oo ml Wasser und extrahiert die erhaltene Suspension mit Methylenchlorid. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erhält man aus dem Rückstand durch präparative Dünnschichtchromatographie den roten Kohlenwasserstoff V vom Schmp.: 285-286°C; Ausbeute 17-2o % d.Th.

b) Mit Kalium-tert.-butylat [44)]

1,39 g (5 mmol) II werden in 3o ml absol. Benzol gelöst und mit 2 g (18 mmol) festem, alkoholfreiem Kalium-tert.-butylat versetzt. Man rührt bei Raumtemperatur unter Stickstoff. Nach wenigen Minuten färbt sich die Reaktionslösung grün. Nach einer Stunde gibt man o,1 g (8 mmol) Jod hinzu, wobei die

Farbe von grün nach rot umschlägt. Es wird noch 1o Minuten gerührt, dann mit wässriger $NaHSO_3$-Lösung gewaschen und die benzolische Phase im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird an Al_2O_3/Akt.II mit Petroläther/Benzol im Verhältnis 4:1 eluiert. Man erhält 1,o g V (72 % d.Th.) vom Schmp.: 285-286°C.

VI. Chemische Reaktionen

1. Phenylierung

165 mg (o,5 mmol) 3,9-Dibromperylen werden in 6o ml absol. Benzol mit 21o mg (5 mmol) Phenyllithium in Äther (hergestellt in Äther) bei Zimmertemperatur versetzt und zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Die schmutzig grüne Lösung wird anschliessend vom Äther befreit und erneut die verbliebene benzolische Reaktionslösung am Rückfluß gekocht. Jetzt siedet die Mischung beim Kochpunkt des Benzols. Nach zehn Stunden wird abgebrochen und das überschüssige Phenyllithium vorsichtig mit Wasser hydrolysiert. Die benzolische Phase wird abgetrennt und gewaschen, danach mit $CaCl_2$ getrocknet und filtriert. Die grüne fluoreszierende Benzol-Lösung wird dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet. Man erhält 46 mg eines Gemisches aus Di-, Tri- und Tetra-phenylperylen. Schmp.: 1o6°C.
Analyse : Gef.: C 95,o4 H 4,78

2. Hydrierung von V zu VI

Die Hydrierung in Benzol mit Pd/Kohle/H_2 (bei einem Druck von 5o cm Wassersäule) verläuft unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff. Nach ungefähr 2 1/2 Stunden färbt sich die anfangs rote Lösung grüngelb, eine halbe Stunde später wird sie farblos mit tiefblauer Fluoreszenz. Nach 4-6 Stunden, je nach Menge des eingesetzten Katalysators, wird die Hydrierung abgebrochen. Durch präparative Dünnschichtchromatographie unter N_2 und anschliessende rasche Säulenchromatographie (Al_2O_3/Akt.II, Woelm) lassen sich in 86-proz. Ausbeute als Hauptprodukt eine farblose Substanz mit der Masse 56o isolieren, die aus CH_2Cl_2/absol. Methanol unter N_2 umkristallisiert werden kann und dann als

farblose Blättchen aus der Lösung ausfallen, die sich beim Stehenlassen an der Luft jedoch bald bräunlich-gelb färben.

$C_{44}H_{32}$ (MG: 56o,3) Ber.: C 94,28 H 5,71
Gef.: C 93,64 H 5,84

Bei der Schmelzpunktsbestimmung beobachtet man eine Gelbfärbung, ab 16o°C färben sich die Kristalle rot und sintern zwischen 275-285°C. Die Verfärbung von VI beim Erhitzen beruht auf einer Luftoxidation oder spontanen Dehydrierung zu V.

VII. Darstellung und Zersetzung des $(DMF)_2 \cdot PdCl_2$-Komplexes

Darstellung des $(DMF)_2 \cdot PdCl_2$-Komplexes

1,77 g (1o mmol) $PdCl_2$ werden zusammen mit 2o ml DMF im evakuierten Doppel-Schlenkrohr zwei Stunden bei Siedetemperatur gehalten (ca. 8o°C). Beim langsamen Erkaltenlassen, der über die Fritte vom nicht umgesetzten Palladium filtrierten Lösung, scheiden sich rote Nadeln des Komplexes ab, die abgenutscht und auf einem Tonteller getrocknet werden.
Ausbeute: 1,6 g (5o %).
Der Komplex schmilzt in siedendem Benzol ohne sich zu lösen.

$C_6H_{14}O_4 \cdot PdCl_2$ Schmp.: 89-9o°C
(MG: 327) Ber.: C 22,36 H 4,35 Pd 32,92 Cl 21,74 N 8,7o
Gef.: C 22,59 H 4,6o Pd 33,o8 Cl 21,78 N 8,55

Zersetzung des $(DMF)_2 \cdot PdCl_2$-Komplexes in DMF

6oo mg $(DMF)_2 \cdot PdCl_2$-Komplex werden in 5 ml DMF in der Siedehitze (154°C) innerhalb von zwei Stunden zersetzt. Das entstehende Chlorgas wird über verd. Schwefelsäure aufgefangen und mit met. Quecksilber als Hg_2Cl_2 bestimmt (87 % Cl_2). Man filtriert das metallische Palladium ab. Nach dem Trocknen kann man 179 mg (92 %) des vorher im Komplex gebundenen Palladiums als Palladium-Schwamm auswiegen. Die restlichen ca. 8,o % Palladium bleiben an der Glaswandung haften und können nicht isoliert werden.

L I T E R A T U R

1) R. Criegee u. G. Schröder, Ann.Chem., 623, 1 (1959)

2) H.C. Longuet-Higgins u. L.E. Orgel, J.Chem.Soc., 1969 (1956)

3) L. Malatesta, G.Santarella, L. Vallarino u. F. Zingales, Angew.Chem., 72, 34 (1960)

4) A.T. Blomquist u. P.M. Maitlis, J.Am.Chem.Soc., 84, 2329 (1962) vgl.
P.M. Maitlis u. M.L. Games, Can.J.Chem., 42, 182 (1964);
P.M. Maitlis, D. Pollok, M.L. Games u. W.J. Pryd, Can.J. Chem., 43, 470 (1965)

5) F.C. Philipps, Z.anorg.Chem., 6, 229 (1894)

6) O. Makowa, Ber., 41, 824 (1908)

7) W. Hübel u. E.H. Braye, J.Inorg.Nucl.Chem., 10, 250 (1959) vgl.
A. Nakamura u. N. Hagihara, Bull.Chem.Soc.Japan, 34, 452 (1961);
M.E. Vol'pin, V.A. Dubovitskii, O.V.Nogina u. D.N. Kursanow, Dokl.Akad.Nauk. SSSR., 151, 1100 (1963)

8) R. Pettit, G.F. Emerson u. L. Watts, J.Am.Chem.Soc., 87, 131 (1965);
J.D. Fitzpatrick, L. Watts, G.F. Emerson u. R. Pettit, J.Am.Chem.Soc., 87, 3254 (1965)

9) Eu. Müller, J. Heiß, M. Sauerbier, D. Streichfuß u. R. Thomas, THL, 1195 (1968)

10) Eu. Müller, M. Sauerbier u. J. Heiß, Approaches to Cyclobutadiene, Transactions of the New York Academy of Sciences S. 45 (1966);
Eu. Müller, M. Sauerbier u. J. Heiß, THL, 2473 (1966)
vgl. dazu Eu. Müller, Vortrag vor der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Frankfurt/Main 9. Dez. 1965 und
Eu. Müller, Vortrag vor der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Heidelberg 14. Dez. 1965 ;
M. Sauerbier, Dissertation, Tübingen 1968

11) G. Brauer, Präparative anorganische Chemie, 2.Aufl.,Bd.II, S.927 Enke-Verlag, Stuttgart 1962

12) M.S. Kharasch, R.C. Seyler u. F.R. Mayo, Am.Soc., 60, 882 (1938)

13) R.C. Cookson u. D.W. Jones, J.Chem.Soc., 1965, 1881
14) L.F. Dahl u. W.E. Oberhansli, Proc. 8th Int.Conference on Coordination Chem.Vienna (1964) S.242
15) R. Hüttel u. H.J. Neugebauer, THL, 3541 (1964)
16) I. Smirnow u. N. Kosstromina, Z. 1957, 9899
17) H.P. Fritz, Z.Naturforschung, 16 B, 415 (1961) vgl. Adv. in Organometallic Chem. (1964) Vol.1, 26o und THL, 26, 35 (196o)
18) C. Robinson u. J. Shaw, J.Chem.Soc., 1963, 48o6
19) C.K. Ingold, J.Chem.Soc., 1954, 2991
2o) M.J.S. Dewar, Bull.Soc.Chim.France, 18,C 79 (1951)
21) J. Chatt u. L.A. Duncanson, J.Chem.Soc., 1953, 2939
22) R. Mason, Vortrag vor der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Tübingen 12. Febr. 1969
23) P. Ivitzky, Bull.Soc.Chim.France, 35, 357 (1924)
24) M. Ito u. R.West, J.Am.Chem.Soc., 85, 258o (1963)
25) J.P. Collmann u. J.W. Kang, J.Am.Chem.Soc., 89, 844 (1967)
26) H. Singer u. G. Wilkinson, J.Chem.Soc. (A), 1968, 849
27) A. Segnitz, Diplomarbeit Tübingen, 1968
28) R.F. Dodge u. V. Schomaker, Nature, 186, 798 (196o)
29) J.D. Dunitz, H.C. Mez, O.S. Mills u. H.M.M. Shearer, Helv.Chim.Acta, 45, 647 (1962)
3o) J.D. Dunitz, H.C. Mez, O.S. Mills, P. Pauling u. H.M.M.Sheare Angew.Chem., 72, 755 (196o)
31) D. Morelli, R. Ugo, F. Conti u. M.Donati, Chem.Com., 1967, 8c
32) C.T. Blood u. R.P. Linstead, J.Chem.Soc., 1952, 2263 und C.C. Chuen u. S.W. Fenton, J.Org.Chem., 23, 1538 (1958)
33) K. Brand u. K.O. Müller, Ber., 55, 6o1 (1922) und K. Brand, Ber., 45, 3o71 (1912) ; K. Brand u. H. Ludwig, Ber., 53, 8o9 (192o) und K. Brand u. F.W. Hoffmann, Ber., 53, 915 (192o)
34) E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons", S.468 Academic Press, London, New York, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1964)
35) Eu. Müller, K. Munk, P. Ziemek u. M.Sauerbier, Lieb.Ann.Chem. 713, 4o (1968)
36) G. Büchi, C.W. Perry u. E.W. Roeb, J.Org.Chem., 27, 41o6 (196

37) A. Zinke u. R. Wenger, Mh.Chem., 56, 143 (193o);
B.R. Brown u. A.R. Todd, J.Chem.Soc., 1954, 128o
38) E. Clar, Ber., 65, 846 (1932)
39) A. Zinke u. R. Dengg, Mh.Chem., 43, 125 (1922);
A. Zinke u. K.J. Schlieszl, Mh.Chem., 67, 196 (1936);
A. Zinke u. H. Schöpfer, Mh.Chem., 44, 365 (1923);
A. Zinke, F. Stimler u. E. Reuss, Mh.Chem., 64, 415 (1934)
4o) Pareira, Deutsches Patent 39o619, 391825 (1921), 394437 (1922)
41) A. Zinke, Mh.Chem., 57, 4o5 (1931)
42) E. Clar u. M. Zander, J.Chem.Soc., 1957, 466o
43) D. Swern, Org.Reactions, 7, 378 (1953)
44) H.G. Fritz, Diplomarbeit Tübingen, 1968
45) F. Zymalkowsky, Katalytische Hydrierungen im organ.-Chem. Laboratorium, S.17, F.Enke-Verlag Stuttgart (1965)
46) G. Brauer, Präparative anorganische Chemie, 2.Aufl., Bd.II, S.9o5 Enke-Verlag, Stuttgart (1962)

L E B E N S L A U F

Am 27. Juli 1939 wurde ich als zweites Kind des Dipl.Ing. Gustav Munk und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Kienzle, in Stuttgart-Bad Cannstatt geboren. 1944 ist mein Vater in Rußland gefallen.
Vom Frühjahr 1945 bis Herbst 1949 besuchte ich die Grundschule in Metzingen und dann bis zur Reifeprüfung im Februar 1958 das Friedrich-List-Gymnasium in Reutlingen.

Im Sommersemester 1959 begann ich an der Universität Tübingen mit dem Studium der Chemie. Das Vordiplom-Examen bestand ich im Mai 1962, das Diplom-Examen im Januar 1965. Die unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Eugen Müller angefertigte Diplomarbeit beendete ich im März 1966, anschließend begann ich die vorliegende Dissertation "Indeno-indene aus Komplexen von Übergangsmetallen mit 1,2-Bis-(phenyläthinyl)-benzol".
Von Oktober 1967 an wurde ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle betraut.
Seit Dezember 1968 bin ich mit Susanne, geb. Berger, verheiratet.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Herren Professoren:
E. Bayer, K. Brodersen, W. Bues, W. von Engelhardt, K.G. Grell, S. Haussühl, H. Hellmann, G. Kortüm, H. Krüger, F. Lingens, H. Mauser, G. Möllenstedt, G. Mühleisen, Eu. Müller, G. Opitz, W. Rüdorff und W. Schweizer.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 291063

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 291063